

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería química**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de un catalizador Mn**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Luis Casado Padilla**

**Madrid, 2015**



T1  
660  
CAS

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA**

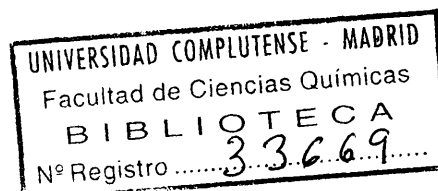
**ESTUDIO DE UN CATALIZADOR Mn/Fe/HZSM-5  
PARA LA OBTENCION SELECTIVA DE OLEFINAS  
GASEOSAS A PARTIR DE GAS DE SINTESIS**

**MEMORIA**

que para optar al grado de LICENCIADO EN CIENCIAS QUIMICAS

presenta

**LUIS CASADO PADILLA**



Madrid, 1993

b25098494  
i3757761

*Amis padres  
y a Rafa*

### *AGRADECIMIENTOS*

La presente investigación se realizó en el laboratorio de Operaciones Básicas del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Guillermo Calleja Pardo y del Profesor Titular Dr. D. Rafael Van Grieken Salvador, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento.

También quiero manifestar mi gratitud a todos los compañeros del Departamento, especialmente a D. José Luis Peña Díez, por su ayuda en la realización de esta investigación.

Igualmente, quiero expresar mi gratitud al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a quien debo mi formación científica y técnica.

Gracias también a todos mis compañeros y amigos, por el apoyo y el estímulo que recibí de ellos en todo momento.

Madrid, Febrero de 1993

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| 1.- RESUMEN.....  | 1  |
| 2.- INTRODUCCION.....   | 4  |
| 2.1.- GENERALIDADES.....  | 4  |
| 2.1.1.- La Industria Petroquímica.....  | 4  |
| 2.1.2.- La problemática del abastecimiento<br>de materias primas.....                               | 5  |
| 2.2.- CRAQUEO DE CRUDO Y FRACCIONES RESIDUALES<br>DEL PETROLEO.....                                 | 9  |
| 2.3.- OBTENCION DE OLEFINAS A PARTIR DE COMPUESTOS<br>OXIGENADOS.....                               | 12 |
| 2.3.1.- Deshidratación catalítica de etanol.  | 12 |
| 2.3.2.- Homologación de metanol a etanol y<br>deshidratación.....                                   | 13 |
| 2.3.3.- Craqueo catalítico de metanol.....  | 13 |
| 2.4.- PROCESOS BASADOS EN EL GAS DE SINTESIS.....   | 15 |
| 2.4.1.- Obtención del gas de síntesis.<br>Gasificación del carbón.....                              | 16 |
| 2.4.2.- Síntesis de Fischer-Tropsch.....  | 18 |
| 2.4.3.- Procesos modificados de Fischer-<br>Tropsch.....  | 22 |
| 2.5.- CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN LA<br>ZEOLITA ZSM-5 Y EN LOS CATALIZADORES DE F-T..... | 32 |
| 2.5.1.- Zeolita ZSM-5.....  | 33 |
| 2.5.2.- Catalizadores bifuncionales de F-T..  | 39 |
| 2.6.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION...  | 42 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>3.- INSTALACION EXPERIMENTAL.....</b>  | <b>45</b>  |
| 3.1.- SISTEMAS DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES.....  | 48         |
| 3.2.- SISTEMAS DE REACCION Y CONTROL DE LA TEMPERATURA  | 48         |
| 3.3.- SISTEMAS DE RECOGIDA DE PRODUCTOS, CONTROL DE<br>PRESION Y ANALISIS.....                      | 52         |
| <b>4.- MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.....</b>  | <b>54</b>  |
| 4.1.- PRODUCTOS EMPLEADOS.....  | 54         |
| 4.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.....   | 55         |
| 4.3.- PROCEDIMIENTO.....  | 57         |
| <b>5.- RESULTADOS.....</b>  | <b>60</b>  |
| 5.1.- REPRODUCIBILIDAD.....   | 61         |
| 5.2.- DISEÑO FACTORIAL.....   | 61         |
| 5.3.- ESTUDIO DE ACTIVACION Y DESACTIVACION.....  | 62         |
| 5.4.- EXPERIMENTOS ADICIONALES.....   | 62         |
| <b>6.- DISCUSION DE RESULTADOS.....</b>   | <b>99</b>  |
| 6.1.- REPRODUCIBILIDAD.....   | 99         |
| 6.2.- COMPORTAMIENTO CATALITICO DE LOS SISTEMAS<br>Mn/Fe/HZSM-5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METALICO. | 101        |
| 6.2.1.- Primer diseño factorial.....  | 104        |
| 6.2.2.- Segundo diseño factorial.....   | 109        |
| 6.2.3.- Discusión de los resultados del<br>diseño.....  | 113        |
| 6.3.- ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE ACTIVACION Y<br>DESACTIVACION DEL CATALIZADOR.....                   | 136        |
| <b>7.- CONCLUSIONES.....</b>  | <b>152</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>8.- RECOMENDACIONES.....</b>                                      | <b>155</b> |
| <b>9.- APENDICE.....</b>   | <b>157</b> |
| 9.1.- METODO DE ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.               | 157        |
| 9.1.1.- Análisis del efluente gaseoso.....                           | 157        |
| 9.1.2.- Análisis del efluente líquido.....                           | 161        |
| 9.2.- CARACTERIZACION DE CATALIZADORES.....                          | 165        |
| 9.2.1.- Difracción de Rayos-X (XRD).....                             | 165        |
| 9.2.2.- Reducción y desorción térmica<br>programada (TPR y TPD)..... | 166        |
| 9.3.- CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO.....                        | 170        |
| 9.4.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS.....                          | 176        |
| 9.4.1.- Diseños factoriales puros.....                               | 178        |
| 9.4.2.- Diseños factoriales compuestos.....                          | 183        |

## 1. RESUMEN

---



La presente investigación forma parte del programa que se viene desarrollando en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis.

En esta memoria se informa sobre los resultados obtenidos en la optimación de la composición de un catalizador Mn/Fe/zeolita, para la conversión directa de gas de síntesis en olefinas de bajo peso molecular, así como de los resultados relativos al estudio cinético de la reacción y a los fenómenos de desactivación del catalizador.

El gas de síntesis puede transformarse en hidrocarburos de bajo peso molecular mediante varios procedimientos, entre los que destacan el método de Fischer-Tropsch (obtención de hidrocarburos con catalizadores metálicos basados en Fe y Co) y el proceso MTG "Methanol to gasoline" de MOBIL OIL Co. (basado en la utilización de soportes zeolíticos). El primero presenta el inconveniente de su baja selectividad; el segundo, aunque más

selectivo, transcurre en dos etapas: conversión del gas de síntesis en metanol, y de éste (mediante zeolita ZSM-5) en hidrocarburos.

La utilización de catalizadores bifuncionales permite combinar la función hidrogenante de los catalizadores de Fischer-Tropsch con la propiedades catalíticas y de tamiz molecular de la zeolita, modificando la selectividad del proceso hacia determinados productos en un solo paso. Por esta razón, se consideró interesante desarrollar un catalizador bifuncional compuesto por un componente activo de Fischer-Tropsch y zeolita ZSM-5, con objeto de dirigir la selectividad hacia la obtención de olefinas de bajo peso molecular, proporcionando de este modo un método alternativo al de obtención de olefinas a partir de diferentes hidrocarburos derivados del petróleo.

Se utilizó una instalación experimental a presión, que trabaja en régimen continuo y que está constituida basicamente por un reactor tubular de acero dotado de sistemas de alimentación de reaccionantes, y de extracción y análisis de los productos de reacción, así como de los correspondientes sistemas de calefacción, registro y control de la temperatura y de la presión. Asimismo, se puso a punto el método de análisis de los productos de reacción mediante cromatografía de gases y se desarrollaron las técnicas necesarias para la caracterización de los catalizadores utilizados.

En un estudio previo se seleccionó el óxido férrico como precursor de la fase metálica y la zeolita ZSM-5 (sintetizada en nuestro laboratorio) como soporte más adecuado para el catalizador, obteniéndose mejores resultados con los catalizadores preparados por impregnación. Se establecieron igualmente las condiciones óptimas de reacción y se seleccionó el manganeso como promotor más adecuado para obtener un catalizador más selectivo hacia olefinas  $C_2-C_4$ .

Las etapas del programa de investigación fueron las siguientes:

- Puesta a punto de la instalación experimental.
- Estudio de la influencia del contenido metálico sobre los parámetros de reacción, por diseño factorial.
- Estudio del efecto promotor del Mn, basado en la caracterización de los catalizadores Mn/Fe/HZSM-5 utilizados en el diseño factorial.
- Estudio cualitativo de la activación y de la desactivación del catalizador.

Pudo comprobarse la influencia de la relación Mn/Fe sobre la distribución de productos, observándose un efecto positivo tanto del manganeso como del hierro sobre la selectividad hacia olefinas gaseosas y  $\text{CO}_2$ , y un efecto negativo de ambos sobre la selectividad a metano y parafinas gaseosas.

La basicidad del manganeso, capaz de reducir la acidez del soporte zeolítico y de modificar las fuerzas de quimisorción de los reactivos sobre el hierro, fue identificada como la causa de su carácter promotor, mientras que el efecto del hierro se asoció a un efecto negativo sobre la velocidad específica hacia hidrocarburos relacionado con la mayor conversión que un aumento del contenido en hierro supone. Los resultados de caracterización pusieron de manifiesto además una mejora de la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y una alteración del mecanismo de reducción al incorporar el óxido al soporte zeolítico.

Por último, se identificó al carburo  $\epsilon\text{'-Fe}_{2.2}\text{C}$  como la fase catalíticamente activa, asociándose la etapa de activación observada a la transformación completa del hierro metálico en dicho carburo, y la de desactivación, a la de oxidación del mismo a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  junto con fenómenos de deposición de coque presentes desde el inicio de la reacción.

## 2. INTRODUCCIÓN

---

## **2.1.- GENERALIDADES**

### **2.1.1.- La Industria Petroquímica**

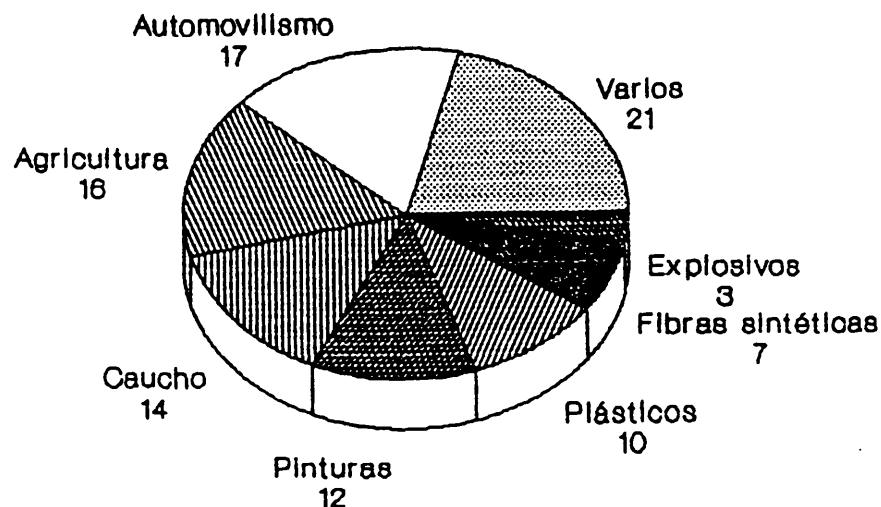
La primera producción petroquímica fue la de isopropanol en 1920, realizada por la Standard Oil norteamericana. Desde entonces la industria Petroquímica ha experimentado un continuo desarrollo, desarrollo que tuvo como base el bajo precio de las materias primas y que se vió impulsado extraordinariamente en los Estados Unidos durante la 2ª Guerra Mundial, alcanzando a Europa hacia el año 1950. En la actualidad la industria Petroquímica se caracteriza por la gran variedad de sus productos y procesos, así como por la amplitud de campos en los que encuentra aplicación (figura 2.1.).

Las materias primas de partida son, fundamentalmente, el etano, el propano, el butano, las naftas y los gasoleos. Estos hidrocarburos se obtienen a partir de gas natural, GLP y fracciones procedentes de la destilación del petróleo, y por craqueo térmico de los mismos se obtienen los principales

productos básicos de la industria Petroquímica: olefinas (etileno, propileno y butadieno) y acetileno. El proceso se esquematiza en la figura 2.2.

Figura 2.1.

Campos de aplicación de los productos petroquímicos.



Entre los mencionados productos básicos de la industria petroquímica presentan especial interés las olefinas, y más concretamente el etileno y el propileno, dado el elevado número de reacciones de aprovechamiento industrial en el que están implicadas. La figura 2.3. resume las más importantes.

#### 2.1.2.- La problemática del abastecimiento de materias primas

En la actualidad la industria Petroquímica continúa creciendo, así el "volumen de negocio" de la industria química pasó de 22 billones de dólares en 1970 a 216 billones en 1987, estimándose en torno al 60% (unos 130 billones de dólares) la fracción debida a la industria Petroquímica (Vergara, 1989).

Sin embargo, el futuro de esta industria se presenta incierto; los problemas que presentan el petróleo y el gas natural como materias primas son bien conocidos:

**Figura 2.2.**  
**Método clásico de obtención de olefinas**

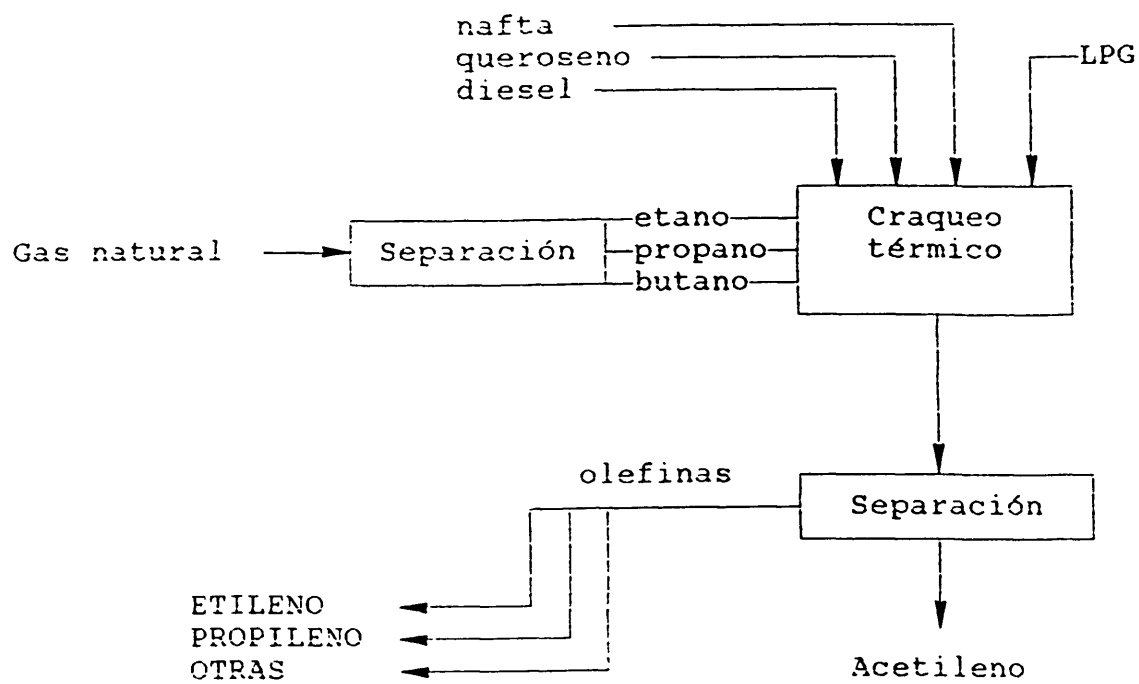
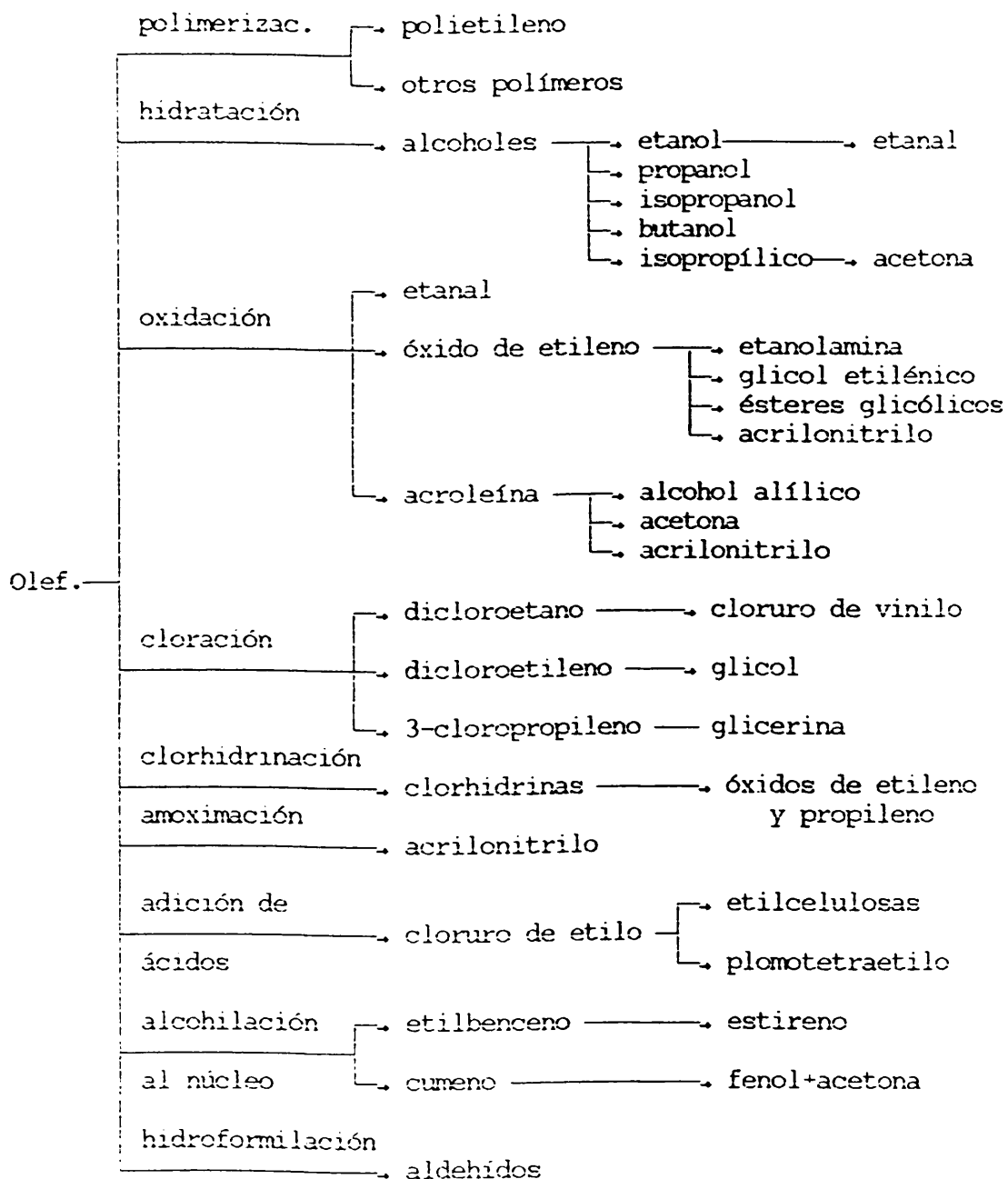


Figura 2.3.  
Aprovechamiento industrial de olefinas





- Carácter limitado de estos recursos.
- Incertidumbre en el abastecimiento.
- Inestabilidad de los precios.
- Uso mayoritario de estas materias primas como fuentes de obtención de energía en lugar de como productos básicos en procesos de síntesis (aunque la tendencia opuesta es cada vez más importante).

El previsible agotamiento de los recursos petrolíferos ha impulsado la investigación de fuentes energéticas alternativas, entre las que se encuentran la energía nuclear, el carbón, las energías renovables (biomasa, eólica) o la energía de fusión. Solo un mayor desarrollo futuro de alguna de estas fuentes permitiría la utilización mayoritaria del petróleo con fines sintéticos, y aun así, el problema del agotamiento seguiría estando presente.

Sin embargo, la sustitución del petróleo por alguna de estas fuentes de energía alternativas no parece posible a corto plazo. Los problemas sociales con los que se encuentra la energía nuclear, los problemas medioambientales y de competitividad económica del carbón, o la incapacidad de las fuentes renovables para cubrir la demanda energética, hacen que de momento solo se pueda pensar en estas energías como medios de diversificar la oferta energética, y por tanto, de atenuar la excesiva dependencia de las economías occidentales respecto a un bien escaso y conflictivo como el petróleo.

La gravedad de esta dependencia ha vuelto a ponerse de manifiesto, como ya ocurriera en 1973, con la Crisis del Golfo Pérsico, dependencia que resulta especialmente grave en el caso de la industria petroquímica que utiliza el petróleo como materia prima básica.

Con objeto de encontrar una solución a este problema de abastecimiento de materias primas, se ha fomentado la

investigación y el desarrollo de materias primas y procesos alternativos para la obtención de olefinas. Estos procesos, recogidos en la figura 2.4., pueden clasificarse en tres grandes grupos:

- Procesos basados en el craqueo directo del petróleo crudo o de fracciones residuales procedentes de su destilación (no evitan la dependencia del petróleo, pero sí la de las refinerías suministradoras de las materias primas convencionales).
- Procesos basados en compuestos oxigenados.
- Procesos basados en gas de síntesis.

## **2.2.-CRAQUEO DE CRUDO Y FRACCIONES RESIDUALES DEL PETROLEO**

Estos procesos fueron desarrollados por varias compañías para evitar su dependencia de las refinerías suministradoras de las materias primas necesarias en el procedimiento clásico. La principal ventaja de los procesos en los que se parte de petróleo crudo para el craqueo es, por tanto, el hecho de que eliminan el paso previo de refino de los procesos convencionales, aunque no solucionan el problema de la dependencia del petróleo.

Algunos de estos procesos pueden partir, además, de las fracciones residuales de la destilación del petróleo. Estas fracciones están siendo desplazadas por carbón en su aplicación como fuentes de calor a nivel industrial. Esto supone cantidades importantes de estas fracciones disponibles para otros usos, como puede ser su craqueo para la obtención de olefinas.

La mayoría de los procesos desarrollados están basados en reactores no tubulares, más adecuados que los hornos

tubulares dadas las necesidades de pequeños tiempos de residencia y la tendencia a la formación de coque. Entre estos procesos se encuentran los procesos LURGI, BASF, UBE, KK, DOW, ACR y TRC. Sus principales características se resumen en la tabla 2.1. (Y.C. Hu, 1982).

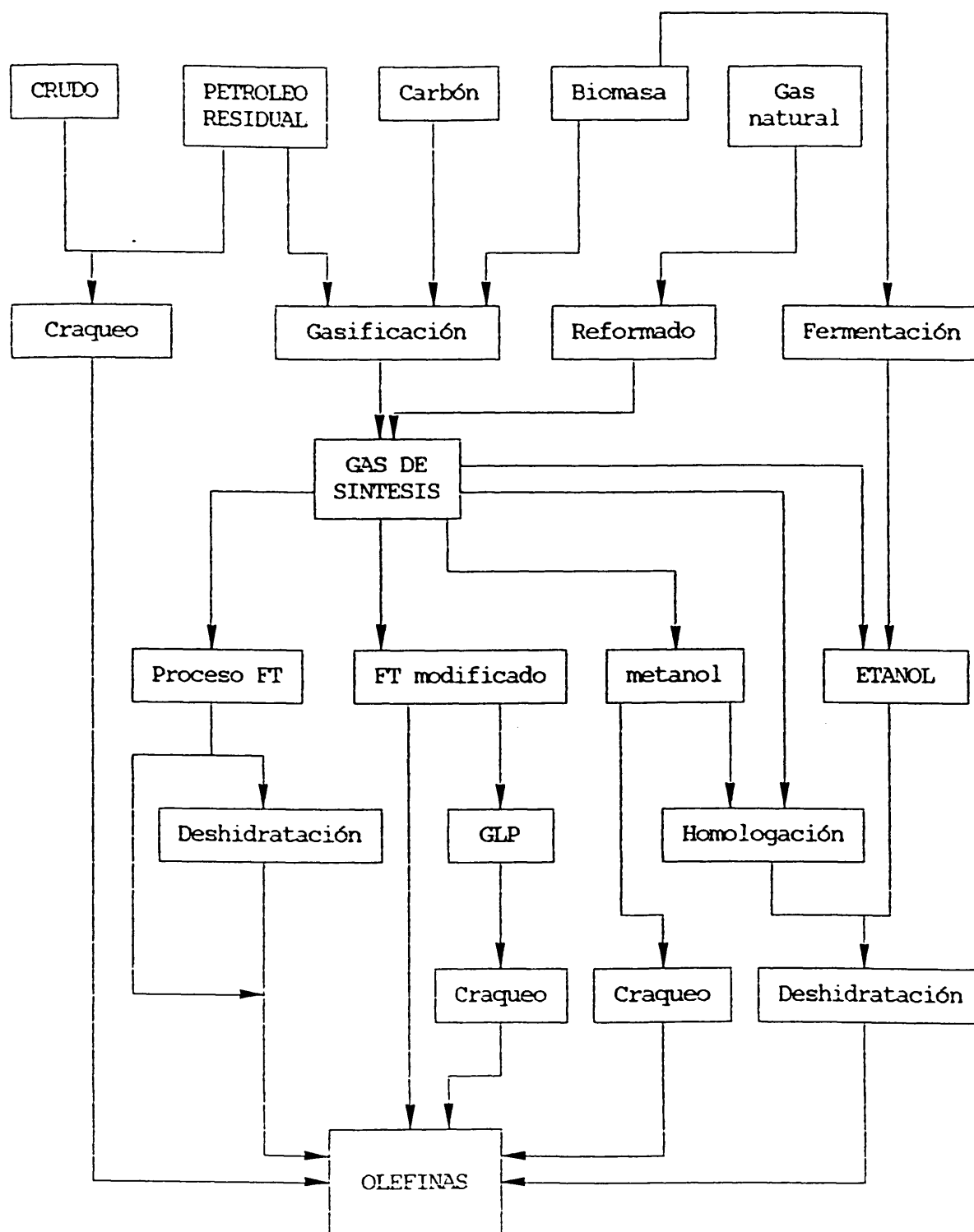
Tabla 2.1.

Procesos industriales para la obtención de olefinas

|                           | LURGI           | BASF            | UBE             | KK              | ACR                                  | DOW                                  |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Temperatura °F            | 1390            | 1400            | 1544            | 1380            | 1760                                 | -                                    |
| Vapor/alimento            | -               | -               | -               | 1.06            | -                                    | -                                    |
| $t_{\text{resid.}}$ (sec) | 0.4             | -               | 0.3             | 1.7             | 0.015                                | 0.1                                  |
| Oxígeno                   | no              | no              | si              | no              | si                                   | sí                                   |
| Reactor                   | lecho<br>fluid. | lecho<br>fluid. | lecho<br>fluid. | lecho<br>fluid. | combust.<br>parcial<br>(tipo cohete) | combust.<br>parcial<br>(tipo cohete) |
| Rtos. (%)                 |                 |                 |                 |                 |                                      |                                      |
| etileno                   | 23.1            | 25.0            | 28.1            | 20.9            | 31.8                                 | 25.2                                 |
| propileno                 | 12.7            | 11.3            | 11.2            | 10.9            | 6.1                                  | 8.3                                  |
| acetileno                 | -               | -               | -               | -               | 4.1                                  | -                                    |

Figura 2.4.

## Procedimientos alternativos de obtención de olefinas



### 2.3.- OBTENCION DE OLEFINAS A PARTIR DE COMPUESTOS OXIGENADOS

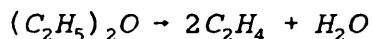
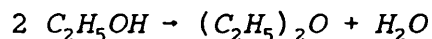
Existen diferentes procedimientos para la obtención de olefinas a partir de compuestos oxigenados, aunque generalmente, estos compuestos oxigenados se obtienen a partir de gas de síntesis, por lo que podrían ser considerados como procedimientos para la obtención indirecta de olefinas a partir de gas de síntesis. Entre estos procesos se encuentran:

- a) Síntesis de etanol y deshidratación.
- b) Homologación de metanol a etanol y deshidratación.
- c) Craqueo catalítico de metanol.

#### 2.3.1.- Deshidratación catalítica de etanol

La deshidratación catalítica de etanol para obtener olefinas fue desarrollada y puesta en práctica en los años cincuenta y sesenta en Asia y América. Muchas de estas plantas fueron cerradas al ponerse en funcionamiento grandes plantas de producción de olefinas por craqueo de fracciones petrolíferas. Sin embargo, los problemas surgidos en torno al petróleo han despertado un nuevo interés por este proceso.

El etanol puede ser obtenido a partir de biomasa, por fermentación, o a partir del gas de síntesis. Se ha propuesto una secuencia de dos reacciones consecutivas para explicar la obtención de etileno a partir de etanol:



Se trata de reacciones endotérmicas en las que la temperatura juega un papel fundamental. La deshidratación de etanol se lleva a cabo a escala industrial haciendo pasar el etanol, en fase vapor, sobre un catalizador sólido a temperatura elevada. Los catalizadores más usados son alumina activada, ácido fosfórico soportado y óxido de cinc con alumina. Se utilizan reactores de lecho fijo y lecho fluidizado. Entre los procesos descritos se encuentran los procesos Lummus, Halcon/SD, NIKK/JGC y Petrobas (HU,1983).

La principal desventaja de este proceso frente a los convencionales basados en el craqueo térmico de diferentes hidrocarburos es su mayor coste, debido fundamentalmente a los elevados precios del etanol.

Los progresos continuos en biotecnología (obtención de etanol a partir de biomasa) y en la obtención de etanol a partir de gas de síntesis, permitirán reducir en el futuro el precio del etanol y hacer más competitivo este proceso.

#### **2.3.2.- Homologación de metanol a etanol y deshidratación**

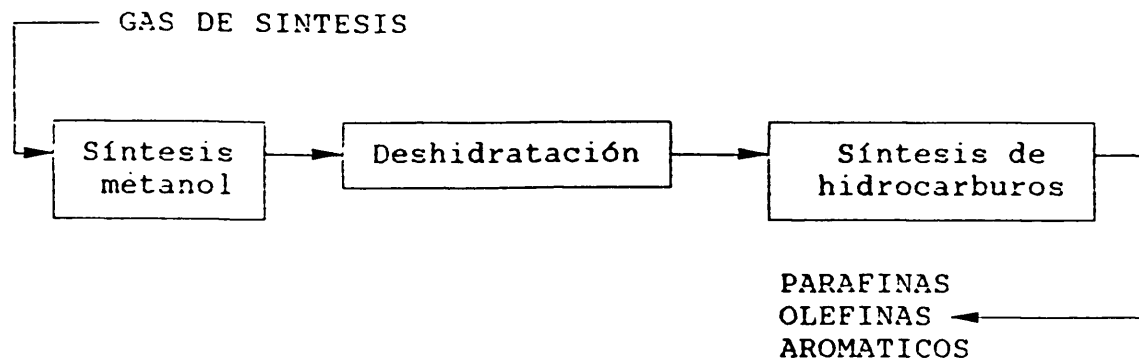
El etanol puede obtenerse directamente a partir del gas de síntesis, o bien por reacción del gas de síntesis con metanol (reacción de homologación). La posterior reacción de deshidratación para producir olefinas ha sido ya descrita en el apartado 2.3.1.

#### **2.3.3.- Craqueo catálítico de metanol**

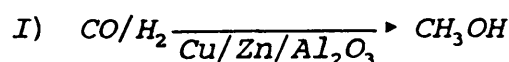
El metanol supone una vía indirecta de obtención de parafinas, olefinas y compuestos aromáticos a partir de gas de síntesis. La figura 2.5. esquematiza el proceso Mobil de obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis vía metanol (proceso MTG: methanol to gasoline).

Figura 2.5.

## Proceso MTG

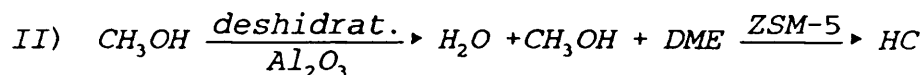


En una primera etapa el metanol es sintetizado a partir del gas de síntesis, para lo que se sigue el procedimiento desarrollado por la compañía inglesa ICI en 1966. El proceso transcurre a presión elevada (50-100 kg/cm<sup>2</sup>) y las temperaturas están comprendidas entre los 230 y los 270°C.



En un segundo paso se transforma el metanol obtenido, sin necesidad de purificación previa, en hidrocarburos por craqueo catalítico. Entre los catalizadores empleados se encuentran:

- Zeolitas.
- Aluminosilicatos con Mn.
- Catalizadores de pequeño tamaño de poro (menor de 6Å), como la chabazita.
- Zeolita H-ZSM5 modificada con fósforo.



El control de los parámetros estructurales y de las condiciones de operación permite dirigir la reacción hacia la obtención de un tipo concreto de hidrocarburos. Así, son condiciones óptimas para la obtención de olefinas:

- Elevada velocidad espacial.
- Alimentación de metanol con diluyentes.
- Aumento de la selectividad de forma reduciendo el tamaño de poro de la zeolita.

El procedimiento desarrollado por Mobil ha sido dirigido fundamentalmente a la obtención de gasolinas, dadas las buenas características de los combustibles obtenidos por este procedimiento, aunque presenta como inconveniente el hecho de desarrollarse en dos etapas. Esto supone la necesidad de condensar el producto intermedio, lo que afecta negativamente a la economía del proceso.

Una posible solución a este problema sería el desarrollo de catalizadores que, en las condiciones de operación adecuadas permitieran llevar a cabo la síntesis de hidrocarburos en un solo paso, vía metanol.

#### **2.4.- PROCESOS BASADOS EN EL GAS DE SINTESIS**

Puede definirse el gas de síntesis como una mezcla de gases en la que predominan el CO y el H<sub>2</sub> en proporciones variables y que es adecuada para la síntesis de productos químicos.

El gas de síntesis puede obtenerse por procesos de gasificación de carbón, biomasa y fracciones residuales del petróleo, o bien por reformado del gas natural.

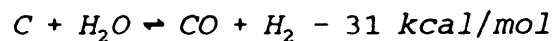
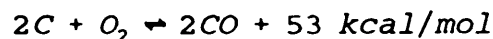


Especial importancia presentan los procesos de gasificación de carbón, dadas las buenas perspectivas del mismo como posible sustituto del petróleo. En efecto, se trata de una materia prima abundante, relativamente barata y geográficamente bien distribuida, aunque presenta como inconvenientes los efectos negativos sobre la calidad del aire derivados de su uso como combustible (contribuye a la formación de lluvias ácidas, al "efecto invernadero" y puede suponer una elevada contaminación por la emisión de partículas) así como los excesivos costes de extracción y transporte.

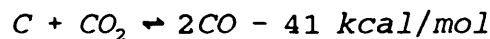
Sin embargo, aunque en la actualidad la sustitución del petróleo por el carbón no parece viable (sirva como ejemplo la grave crisis que atraviesa el sector del carbón en nuestro país), sí parece necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan un aprovechamiento limpio del carbón ante posibles cambios en los precios del petróleo que puedan hacer del empleo del carbón una actividad económicamente rentable. Así lo pone de manifiesto el plan puesto en marcha en EEUU por el Departamento de Energía en 1986 y aún hoy en desarrollo, conocido como "Clean Coal Program", que contempla el desarrollo de nuevas tecnologías para la preparación y uso del carbón de forma limpia así como para la eliminación de los contaminantes generados durante su combustión.

#### **2.4.1.- Obtención del gas de síntesis. Gasificación del carbón**

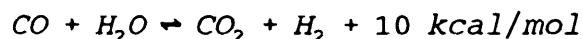
Varias reacciones parcialmente interdependientes son de importancia en el proceso de gasificación del carbón con vapor de agua y  $O_2$ , de las cuales la combustión parcial del carbón, exotérmica, y la formación del gas de agua, endotérmica, constituyen propiamente las reacciones de gasificación:



Reacción de Boudouard:



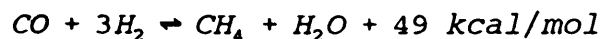
Equilibrio de gas de agua (reacción de conversión):



Equilibrio de formación de metano (gasificación hidrogenante):



Reacción de metanación:



Los diferentes procesos de gasificación se diferencian en varios aspectos: la clase de carbón empleada (hulla o lignito), la tecnología utilizada, la forma del reactor, la forma de realizar el suministro de calor (por reacción entre el carbón y el medio de gasificación, autotérmica, o por medio de una fuente externa, alotérmica), por las condiciones del proceso (presión, temperatura, cantidad de carbón) y por la conducción de la reacción (corriente paralela o contracorriente). Entre los procesos técnicamente comprobados se encuentran los denominados gasificación Winkler, gasificación Koppers-Totzek y gasificación a presión Lurgi.

### Proceso Winkler

Utiliza carbón en pequeños granos, que no funden, y se gasifica en un lecho de torbellino con  $O_2$  o aire y vapor de agua, a presión ligeramente superior a la atmosférica y entre temperaturas de 800 y 1100°C. La fuente adecuada de carbón es el lignito y se obtiene una relación  $H_2/CO$  de 1,4:1.

### Proceso Koppers-Totzek

Se gasifica carbón pulverizado en lecho fluidizado con  $O_2$  y  $H_2O$  a presiones de 1.5 atm y entre temperaturas de 1400 y 1600°C. Se obtiene un gas de síntesis con un contenido del 85-90% de  $CO$  y  $H_2$ .

### Gasificación a presión Lurgi

Trabaja según el principio de un lecho sólido movido por aletas giratorias, en el que se introduce continuamente el carbón troceado. Al principio la presión es de 20 a 30 bar y la temperatura es de unos 700°C. Desde el fondo se sopla el carbón con  $O_2$  y  $H_2O$ .

Otros gasificadores empleados son el BGC-Lurgi y el Texaco. Sus principales características se resumen junto a las de los gasificadores vistos en la tabla 2.2.

## **2.4.2.- Síntesis de Fischer-Tropsch.**

La principal vía de aprovechamiento del gas de síntesis son las reacciones basadas en el proceso Fischer-Tropsch, desarrollado en 1923 en Alemania y mejorado posteriormente en Sudáfrica, donde se utiliza comercialmente en la producción de gasolinas y combustibles tipo diesel (plantas SASOL).

Allí se construyeron nueve plantas para la producción de combustibles líquidos en el periodo comprendido entre 1935 y 1945. Muchas de estas plantas fueron destruidas durante la

Tabla 2.2.

Características de los principales gasificadores de carbón

| Proceso                     | Koppers<br>Totzek | Lurgi | Winkler | Texaco | BGC<br>Lurgi |
|-----------------------------|-------------------|-------|---------|--------|--------------|
| Tipo de lecho               | Móvil             | Fijo  | Fluid.  | Móvil  | Fijo         |
| Presión (atm)               | 1.5               | 25    | 1.8     | 55     | 25           |
| Temperatura °C              | 1500              | 625   | 950     | 1325   | 575          |
| Formación<br>subproductos   | No                | Sí    | No      | No     | Sí           |
| Requerimiento<br>de oxígeno | Alto              | Bajo  | Medio   | Alto   | Bajo         |
| Requerimiento<br>de vapor   | Bajo              | Medio | Medio   | -      | Bajo         |
| Capacidad<br>(Tm/día)       | 850               | 500   | 1000    | 2000   | 1250         |
| Eficacia<br>térmica (%)     | 58                | 64    | 57      | 70     | 72           |

Segunda Guerra Mundial, y en el resto se prohibió la producción durante varios años. Mientras tanto se producía un descenso importante en el precio del petróleo y un aumento simultáneo en el del carbón. Todos estos acontecimientos condujeron al cierre de la última planta alemana en 1962.

Sin embargo, se dieron circunstancias más favorables en Sudáfrica, donde los bajos costes de extracción del carbón (dada su abundancia) y la inexistencia de recursos petrolíferos propios permitieron la puesta en marcha en 1955 de una planta de producción de combustibles líquidos basada en la tecnología Fischer-Tropsch (SASOL I). Posteriormente, y como consecuencia de la crisis de 1973 se decidió la construcción de dos nuevas plantas SASOL (SASOL II y III), destinadas fundamentalmente a la producción de gasolinas y combustibles tipo diesel.

La síntesis de Fischer-Tropsch consiste en la reacción directa del gas de síntesis para dar lugar a una mezcla de hidrocarburos parafínicos y olefínicos que pueden ser refinados para producir una amplia gama de combustibles y productos químicos, junto a los que aparecen pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, fundamentalmente alcoholes.

Esta distribución de productos ha sido descrita matemáticamente por una ecuación análoga a la utilizada por Shulz para la polimerización de monómeros vinilo y a la usada por Flory para describir la policondensación de polímeros (Henrici-Olivé and Olivé, 1976), y es conocida como distribución de Shulz-Flory:

$$\ln(M_n/n) = n \ln P + \ln[(1-P)^2/P]$$

Donde  $M_n$  es la fracción másica de hidrocarburos con  $n$  átomos de carbono y  $P$  es la probabilidad de propagación de la cadena (siendo  $(1-P)$  la probabilidad de terminación).

Si se representa la fracción másica de los diferentes productos obtenidos en función del grado de polimerización, definido como  $(1-P)^{-1}$  (figura 2.6., datos de SASOL) se observan claramente las limitaciones dictadas por la estadística Shulz-Flory. Así la curva muestra la imposibilidad de obtener hidrocarburos en el intervalo  $C_3-C_{11}$  con una selectividad superior al 50%, mientras que tan solo especies con un solo átomo de carbono (metanol y metano) pueden ser obtenidas con una selectividad del 100%.

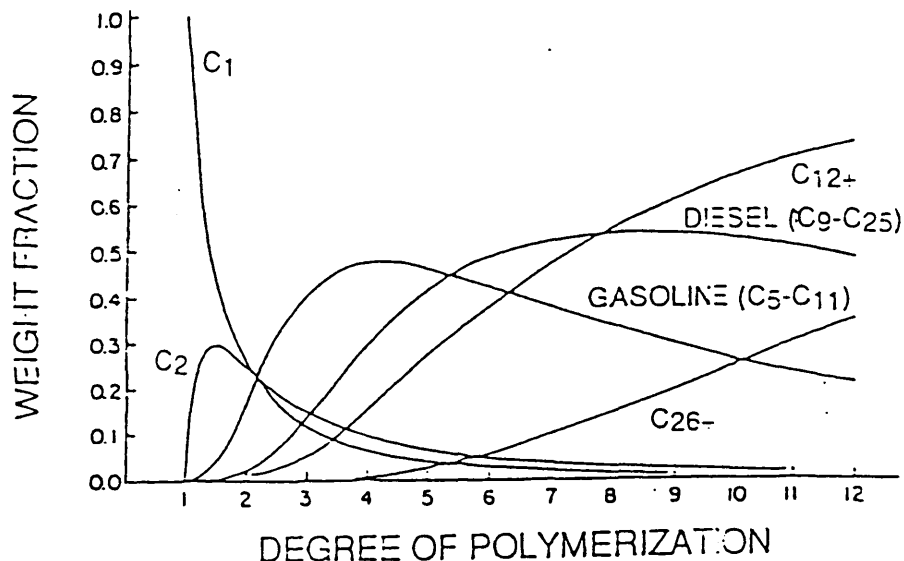


Figura 2.6.

Limitaciones sobre la selectividad de la síntesis de F-T dictadas por la estadística de Shulz-Flory

Los catalizadores clásicos empleados en la reacción son cobalto y hierro. Debido al carácter altamente hidrogenante del Co, este ha sido empleado en la obtención de productos saturados, mientras que con el empleo de Fe se logra aumentar la fracción de productos alifáticos insaturados.

Las principales limitaciones con las que se encuentra el proceso F-T son (Bartholomew, 1990):

- Selectividad limitada hacia un producto concreto.
- Desactivación de los catalizadores.

- Eliminación del calor generado.
- Eficacia térmica inferior a la óptima.
- Elevada inversión.

En las dos últimas décadas se han realizado progresos significativos en los estudios de la desactivación y la eliminación del calor, avances que han supuesto una reducción en la economía del proceso del 30-40% (Mills, 1988).

En lo que respecta a la selectividad, la síntesis de Fischer-Tropsch presenta la ventaja de ser un proceso susceptible de modificaciones que dirijan la distribución de productos hacia el producto deseado. En este sentido tienen especial importancia los avances realizados en el conocimiento de la estructura de los catalizadores y su relación con la actividad y la selectividad del catalizador, conocimiento que sienta las bases para el diseño de catalizadores altamente selectivos.

#### **2.4.3.- Procesos modificados de Fischer-Tropsch.**

Los procesos de Fischer-Tropsch modificados hacia la obtención de olefinas pueden clasificarse en:

- a) Procesos modificados hacia la producción directa de olefinas.
- b) Procesos modificados hacia la producción de GLP (obtención indirecta de olefinas).

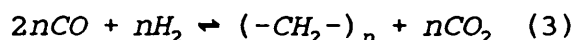
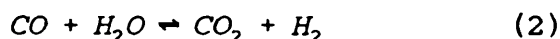
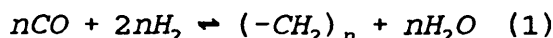
En lo que se refiere a los procesos dirigidos a la obtención de GLP, han sido desarrollados catalizadores de Mo capaces de transformar más del 70% del gas de síntesis en GLP. Como soporte se emplea carbón o alúmina, y como promotores metales alcalinos. Los principales componentes de estos GLP, etano y propano, pueden ser transformados con gran eficacia en etileno por craqueo catalítico.

En cuanto a síntesis directa, existen tres posibles modificaciones básicas sobre el proceso de Fischer-Tropsch con objeto de mejorar la selectividad a olefinas:

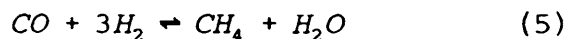
- Cambios en las condiciones de operación.
- Cambios en el diseño del reactor.
- Desarrollo de catalizadores selectivos hacia olefinas.

i) Cambios en las condiciones de operación

La reacción entre el CO y el H<sub>2</sub> vía Fischer-Tropsch puede ser descrita por medio de las siguientes reacciones (Büssemeier et al. 1976):



La ecuación (1) muestra la reacción básica para un catalizador de cobalto. La combinación de las ecuaciones (1) y (2) (reacción del gas de agua) proporciona la ecuación (3) que representa la reacción típica de un catalizador de hierro.



La figura 2.7. representa la variación de la energía libre con la temperatura para la reacción (1) y las reacciones



laterales (2), (4) y (5). Puede observarse como en el intervalo de T en que tiene lugar la síntesis de Fischer-Tropsch (200-400°C), es más favorable desde un punto de vista termodinámico la formación de metano (5) y la descomposición de CO (4) que la reacción principal de formación de hidrocarburos.

Sin embargo, a medida que, lentamente, se alcanza el equilibrio termodinámico en la síntesis de F-T, es posible realizar un control cinético de la misma que permita la obtención de hidrocarburos saturados e insaturados de diferentes magnitudes moleculares. La influencia de las diferentes variables que afectan al proceso se esquematiza a continuación (figura 2.8.).

Snel (1987) resume las limitaciones termodinámicas que afectan a la síntesis de F-T del siguiente modo:

- La formación de metano se ve favorecida respecto a la formación de hidrocarburos de cadena larga.

- La deposición de coque como consecuencia de la reacción de Boudouard es más favorable que la formación de hidrocarburos distintos de  $\text{CH}_4$ , y esta tendencia es mayor a medida que aumenta la temperatura.

- La formación de olefinas de bajo peso molecular aumenta al crecer la temperatura y la relación  $\text{CO}/\text{H}_2$ .

Esto es, desde un punto de vista termodinámico, las temperaturas bajas minimizan el desarrollo de reacciones laterales, mientras que las temperaturas altas favorecen la formación de productos de cadena corta. La obtención de olefinas de bajo peso molecular requiere, por tanto, temperaturas de compromiso.

Figura 2.7.

Energía libre de la reacción principal 1 y de las reacciones laterales 2,4 y 5 frente a la T de reacción

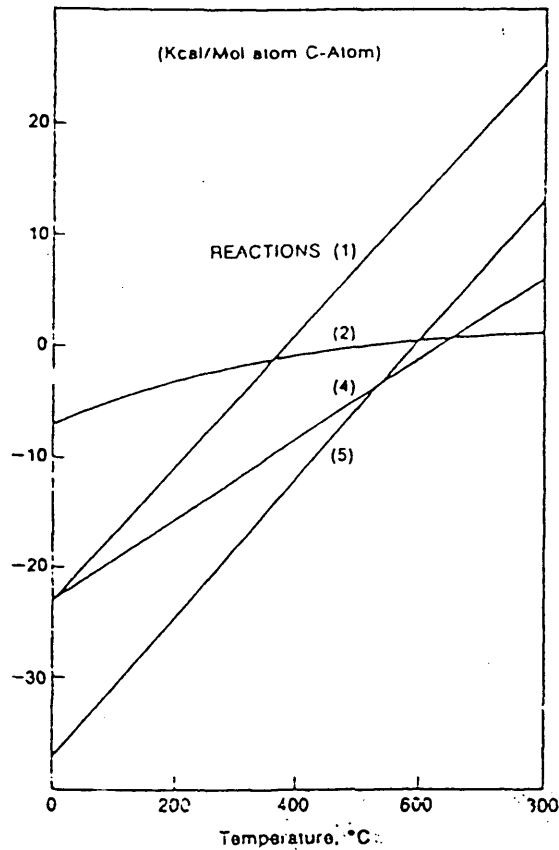
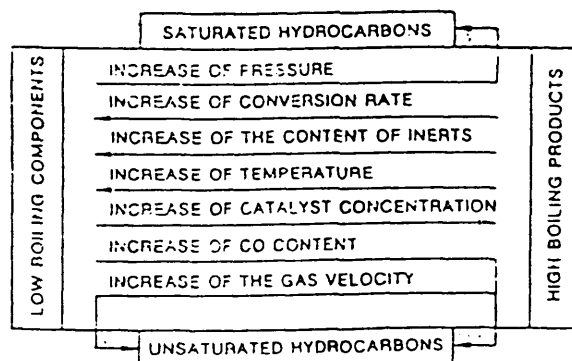


Figura 2.8.

Influencia de las variables de proceso sobre la distribución de productos en la síntesis de F-T



En cuanto al control cinético de la reacción, la formación de olefinas se ve favorecida por bajas presiones, velocidades espaciales altas, temperaturas elevadas y altas relaciones  $\text{CO}/\text{H}_2$  en el gas de síntesis.

### ii) Cambios en el diseño del reactor

Se han utilizado tres tipos de reactores: reactor de lecho fijo (ARGE), reactor de lecho fluidizado (SYNTHOL) y reactor en fase líquida. Los dos primeros han sido utilizados comercialmente en las plantas SASOL mientras que el reactor en fase líquida ha sido empleado en plantas piloto.

Los distintos diseños implican diferentes distribuciones de tiempos de residencia y diferentes formas de transmisión de calor, lo que se traduce en diferentes distribuciones de productos.

El reactor ARGE, de lecho fijo, consiste en más de 2000 tubos de unos 12 m de longitud y 50 mm de diámetro en los que se aloja el catalizador. Los tubos son bañados por agua en ebullición, y el control de la temperatura se efectúa regulando la presión del vapor generado. La alimentación está constituida por gas de síntesis fresco y recirculado, consiguiéndose una elevada velocidad lineal para el gas. Esta asegura una rápida eliminación del calor a lo largo del reactor, que se comporta así de forma prácticamente isoterma. Las condiciones de operación típicas son 2.7 MPa y 225°C. Este tipo de reactor se emplea en la planta SASOL I para la obtención de parafinas de elevado peso molecular (Dry, 1982).

Los reactores SYNTHOL son de tipo fluidizado. El gas alimento (fresco más recirculado) se introduce por la parte inferior, encontrándose con una corriente descendente de catalizador a temperatura elevada, con lo que se produce un precalentamiento de los gases. Estos alcanzan a continuación la

zona de reacción, con temperaturas comprendidas entre los 300-315°C. En esta zona hay dos cambiadores de calor que permiten eliminar el calor generado en la reacción. El catalizador junto con los productos de reacción llega finalmente a un precipitador, donde el gas se separa del catalizador por efecto de la gravedad. Finalmente, el gas pasa a un sistema de ciclones donde se eliminan las partículas más finas de catalizador. Las temperaturas de salida varían entre los 315 y los 350°C.

Aunque en los reactores SYNTHOL utilizados en Sudáfrica se dirige el proceso hacia la obtención de combustibles, se obtiene un producto altamente olefínico:

| fracción                         | contenido en olefinas |
|----------------------------------|-----------------------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>   | 55%                   |
| C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>  | 70%                   |
| C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> | 60%                   |

En lo que respecta al reactor en fase líquida, se basa en la utilización de catalizadores con gran actividad que son suspendidos en una fase líquida (por ejemplo, combustibles tipo diesel). El proceso parece especialmente atractivo para la síntesis de olefinas dadas las buenas selectividades obtenidas en los ensayos realizados. Estas se deben al excelente control térmico de la reacción, consecuencia de la elevada capacidad de la fase líquida agitada para la transferencia de calor (se evita la formación de puntos calientes y se consiguen gradientes radiales de tan solo 1°C).

Otra ventaja importante es la capacidad del sistema para trabajar en un amplio intervalo de condiciones. Esto significa la posibilidad de obtener un amplio espectro de productos que permitiría afrontar las variaciones de la demanda en el mercado con facilidad.

Han sido desarrollados diferentes sistemas catalíticos en fase líquida, entre los que destacan el proceso Kölbel (Kölbel et al., 1980) y el proceso Blanchard (Blanchard and Vanhove, 1980).

Las principales características de los diferentes reactores vistos, así como la distribución de productos obtenida en cada uno de ellos se recogen en la tabla 2.3.

### iii) Desarrollo de catalizadores selectivos hacia olefinas

Los elementos del grupo VIII Fe, Co, Ni y Ru presentan actividad catalítica en la síntesis de Fischer-Tropsch, si bien son los catalizadores de hierro y cobalto los más ampliamente utilizados.

Estos metales, en las condiciones de reacción, pueden transformarse por la acción del CO o el H<sub>2</sub> en estados de oxidación prácticamente metálicos o de tipo carburo. El metal en estos estados electrónicos es catalíticamente activo y es capaz de interaccionar con el gas de síntesis, adsorbiendo sus componentes y desorbiendo los distintos productos.

Como ya se ha indicado, estos catalizadores suponen la formación de un amplio espectro de hidrocarburos a partir del gas de síntesis. Una forma de conseguir modificar esta distribución hacia olefinas es mediante el empleo de nuevos catalizadores más selectivos. En la figura 2.10. se presenta el catalizador selectivo ideal respecto a los convencionales de Fe y Co.

La investigación de estos catalizadores se ha centrado básicamente en tres áreas (Bartholomew, 1990):

Tabla 2.3.  
Comparación de los reactores F-T

|  | Reactor<br>ARGE | Reactor<br>SYNTHOL | Fase<br>líquida |
|--|-----------------|--------------------|-----------------|
| Temperatura (°C)                               | 220-250         | 300-350            | 260-300         |
| Presión (bar)                                  | 23-25           | 20-23              | 12 (24)         |
| Relación CO/H <sub>2</sub>                     | 0.5-0.8         | 0.36-0.42          | 1.5             |
| Rto. (% peso)                                  |                 |                    |                 |
| etileno  | 0.1             | 4.0                | 3.6             |
| etano  | 1.8             | 4.0                | 2.2             |
| propileno                                      | 2.7             | 12.0               | 16.95           |
| propano  | 1.7             | 2.0                | 5.65            |
| butenos  | 2.8             | 9.0                | 3.57            |
| butano   | 1.7             | 2.0                | 1.53            |
| Total olef. (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )  | 5.6             | 25.0               | 24.12           |
| Total paraf. (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ) | 5.2             | 8.0                | 9.38            |

Reactor ARGE

Reactor SYNTHOL

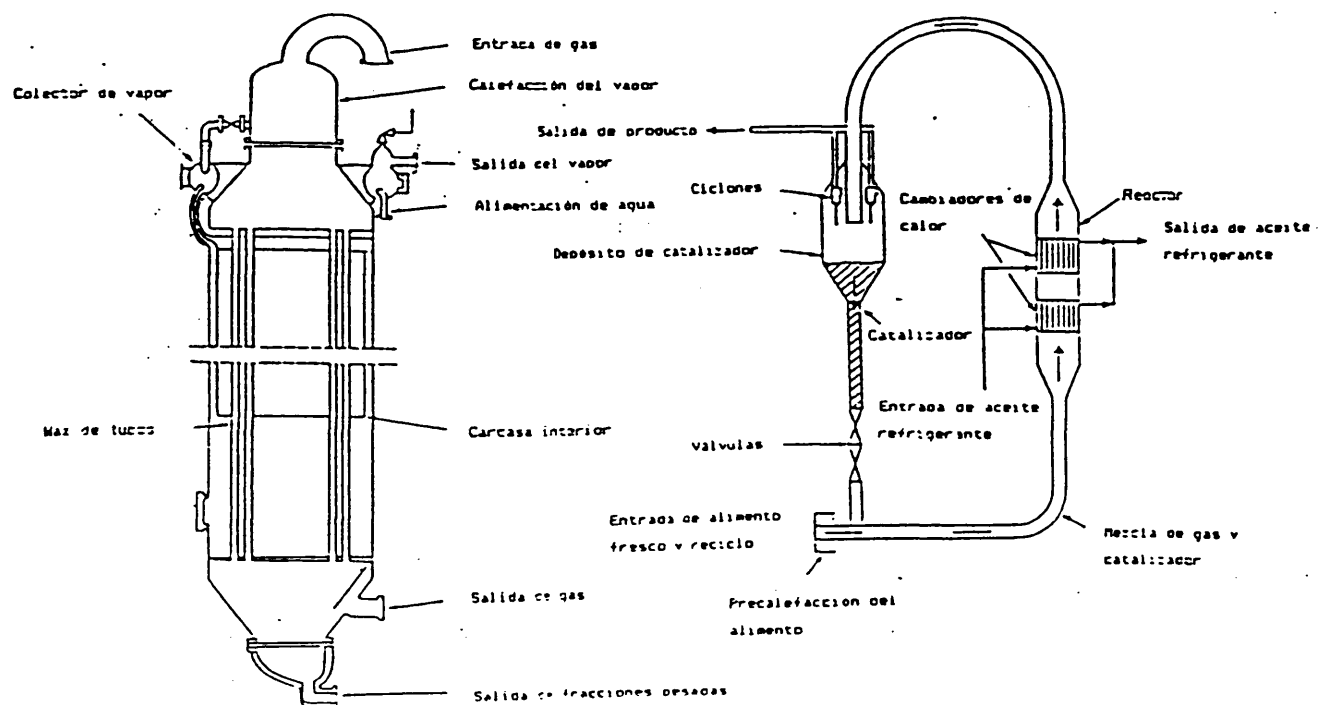
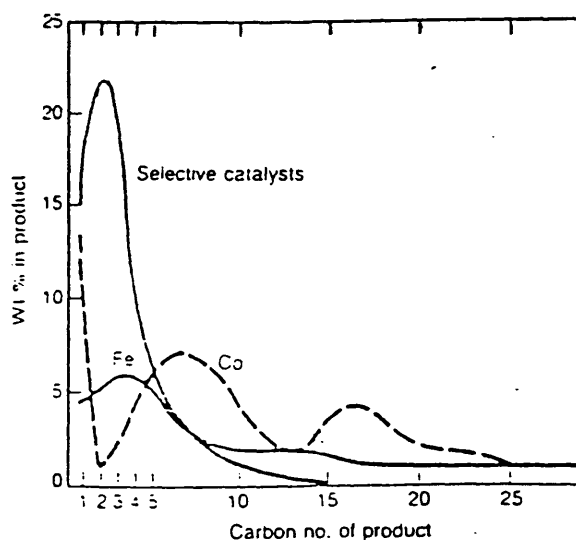


Figura 2.9.

a) *Modificación química de un catalizador de hierro (aditivos, promotores, soportes, pretratamientos y métodos de preparación)*

Los aditivos, así como los promotores o los soportes, afectan al desarrollo de la reacción al variar la estructura electrónica de los metales activos. Así, promotores básicos como el potasio o los óxidos de manganeso favorecen la producción de olefinas.

La presencia de estos compuestos en la superficie del metal o carburo metálico debe promover la disociación de CO inhibiendo al mismo tiempo la adsorción de  $H_2$  y por tanto la formación de parafinas. Al mismo tiempo la producción de metano decrece como consecuencia de la neutralización de los centros ácidos del soporte, que actuarían como puntos de craqueo de los hidrocarburos intermedios hacia metano.



*Figura 2.10.  
Catalizador selectivo ideal*

*b) Captación de intermedios de reacción (bifuncionalismo y reacciones secundarias).*

También es posible mejorar la selectividad utilizando zeolitas y otros soportes con capacidad para interceptar a los intermedios de reacción y transformarlos por hidrocrqueo, isomerización, oligomerización y/o hidrogenación en productos ligeros, ramificados, pesados o saturados.

En los catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita la acidez parece desempeñar un papel importante. Así, la selectividad hacia metano e isobutano aumenta, al tiempo que decrece la relación olefinas/parafinas, al aumentar la acidez de la zeolita. Este comportamiento liga el desarrollo de las reacciones de hidrocrqueo, isomerización e hidrogenación al número de centros ácidos de la zeolita.

*c) Selectividad de forma.*

Se han propuesto diferentes modelos cinéticos para la síntesis de Fischer-Tropsch. En ellos se han considerado, fundamentalmente, tres tipos de mecanismo de reacción según el mecanismo de crecimiento de cadena (Hu, 1983): por condensación, por inserción de CO en el enlace metal-hidrocarburo, y por polimerización de grupos metileno.

En cualquier caso, el proceso normal de crecimiento de la cadena se vería afectado por los impedimentos físicos que supondría un catalizador con pequeño tamaño de poro. Por esta razón se han desarrollado catalizadores basados en componentes activos de Fischer-Tropsch soportados sobre zeolitas y alúminas de diferentes tamaños de poro.

Algunas de las mejoras más recientes realizadas en los catalizadores de Fischer-Tropsch han sido (Bartholomew, 1990):



- Mejoras en catalizadores Fe/Mn preparados a partir de óxidos mixtos y espinelas utilizando Ce como promotor, para la obtención de olefinas.

- Catalizadores Co/Ru promovidos por Zr, Ti o Cr para la producción de parafinas de elevado peso molecular. (Su posterior craqueo permitiría obtener combustibles líquidos y olefinas).

- Catalizadores Co/TiO<sub>2</sub> con lantánidos como promotores destinados a la obtención de combustibles para el transporte.

- Catalizadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C<sub>x</sub> con gran actividad y selectividad hacia olefinas.

- Catalizadores bifuncionales o mezclas metal/zeolita que debido a la captación de intermedios producen aromáticos y gasolinas en rendimientos superiores a los establecidos por la distribución de Shulz-Flory.

#### **2.5.- CATALIZADORES BIFUNCIONALES BASADOS EN LA ZEOLITA ZSM-5 Y EN LOS CATALIZADORES DE FISCHER-TROPSCH**

En esta línea se encuentran las investigaciones realizadas en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid con la zeolita ZSM-5 a fin de aprovechar el gas de síntesis como fuente de combustibles líquidos sintéticos.

Se estudió inicialmente la conversión de metanol a hidrocarburos sobre catalizadores tipo ZSM-5 (Costa y col., 1986) y posteriormente se estudió la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub> en un solo paso, combinando un

catalizador de síntesis de metanol ( $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con la zeolita ZSM-5 (Ballesteros, 1989).

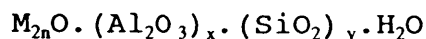
A continuación, partiendo de la experiencia adquirida sobre zeolita ZSM-5, se estudió la posibilidad de dirigir la reacción de FT (que tiene la ventaja de transcurrir en una sola etapa) hacia la obtención de gasolinas con un alto contenido en aromáticos utilizando un soporte zeolítico con capacidad para interaccionar con los productos intermedios y finales de reacción (Van Grieken, 1989).

Como ya se ha indicado, en lo que respecta al aprovechamiento del gas de síntesis, la reacción de FT tiene la gran ventaja de transcurrir en una sola etapa, frente a las reacciones de obtención de hidrocarburos en las que se parte de compuestos oxigenados en las que es necesaria una etapa previa de transformación del gas de síntesis en el compuesto oxigenado correspondiente.

No obstante, se ha destacado igualmente la necesidad de mejorar la selectividad hacia el producto deseado en la reacción de FT, para lo que parecen especialmente adecuadas las modificaciones basadas en el empleo de soportes zeolíticos por las razones ya mencionadas (selectividad de forma y capacidad de captación de intermedios de reacción).

#### 2.5.1.- Zeolita ZSM-5

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos dotados de cavidades y canales de dimensiones moleculares (3 a 10 Å), por lo que son también conocidas como tamices moleculares. Desde un punto de vista químico, son aluminosilicatos hidratados cuya fórmula empírica puede representarse por:



siendo "n" la valencia del catión M, "x" mayor o igual a dos e "y" función de la porosidad de la estructura.

Las zeolitas están constituidas básicamente por aluminio y silicio, aunque las investigaciones realizadas a partir de 1982 en el ámbito de los alumino-fosfatos ha permitido incluir en la composición nuevos elementos como Li, Be, B, Mg, Co, Mn, Zn, P...

La sustitución isomórfica de un átomo de silicio por otro de aluminio provoca en la red cristalina una excedencia electrónica que es compensada por un catión. Cuando estos cationes se disponen en los poros o en las cavidades de la estructura pueden ser intercambiados por otros cationes. La capacidad de intercambio de la zeolita será, en consecuencia, tanto mayor cuanto mayor sea su contenido en aluminio.

La mayoría de las variedades conocidas poseen una elevada resistencia térmica y química que las hace especialmente adecuadas para su empleo en procesos industriales de adsorción, intercambio iónico y catálisis, aunque hoy día, su aplicación principal se incluye en el campo de los procesos catalíticos.

Las principales propiedades relacionadas con su utilización industrial como catalizadores son:

- Estructura química bien definida.
- Elevada superficie interna.
- Distribución uniforme de poros, de uno o dos tamaños.
- Buena estabilidad térmica.
- Capacidad para absorber y concentrar hidrocarburos.
- Centros ácidos fuertes cuando son intercambiadas por protones.

Una de las características fundamentales de las zeolitas es su gran diversidad estructural. Aunque solo se conocen unas 60 variedades estructurales, miles de estructuras son teóricamente posibles.

La unidad estructural primaria de las zeolitas es un tetraedro de átomos de oxígeno que rodean a un átomo central de silicio o aluminio. Estos tetraedros se enlazan unos con otros a través de puentes de oxígeno para formar un amplio rango de pequeñas unidades estructurales secundarias (figura 2.11.). Las unidades secundarias se conectan a su vez entre si para dar las diferentes unidades poliédricas terciarias, que adecuadamente combinadas conducen a las 60 estructuras conocidas.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones catalíticas, la clasificación de las zeolitas puede hacerse en función de su tamaño de poro:

- Tamaño de poro pequeño ( $4,3 \text{ \AA}$ ), siendo el número de tetraedros que conforman el poro entre 6 y 8.

- Tamaño de poro medio ( $6,3 \text{ \AA}$ ), el poro es configurado por cerca de 10 tetraedros.

- Tamaño de poro grande ( $7,5 \text{ \AA}$ ), el número de tetraedros que conforman el poro puede ser superior a 12.

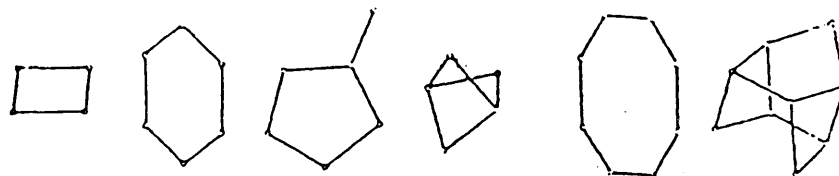
La zeolita ZSM-5, con un tamaño de poro de  $5,5 \text{ \AA}$ , pertenecería al grupo de las zeolitas con tamaño de poro medio. En este tipo de zeolita, partiendo de unidades secundarias pentagonales (figura 2.11.) se alcanza una estructura poliédrica de 8 caras pentagonales que conducen a una estructura definitiva que contiene dos sistemas de canales que se entrecruzan: uno sinusoidal con sección circular de  $5,4 \text{ \AA}$  de diámetro y otro recto, perpendicular al primero y de sección elíptica con ejes de  $5,1 \text{ \AA}$  y  $5,7 \text{ \AA}$  (Vaughan, 1988).

Figura 2.11.  
Unidades estructurales de las zeolitas

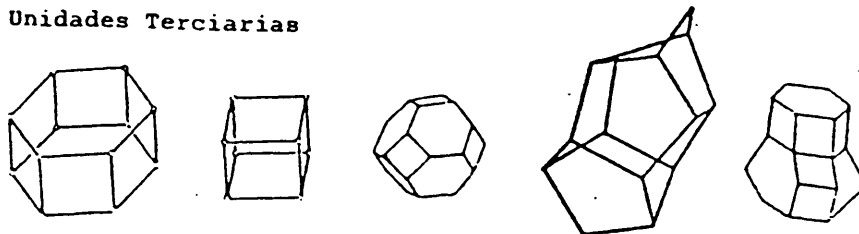
## Unidades Primarias



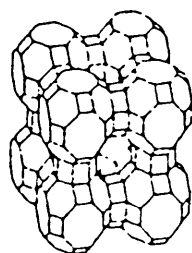
## Unidades Secundarias



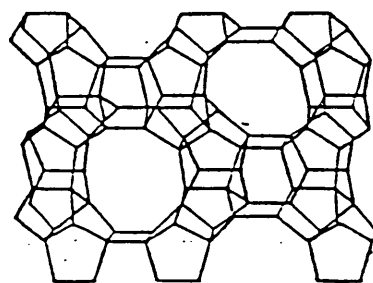
## Unidades Terciarias



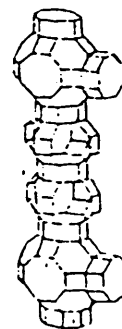
## Zeolitas



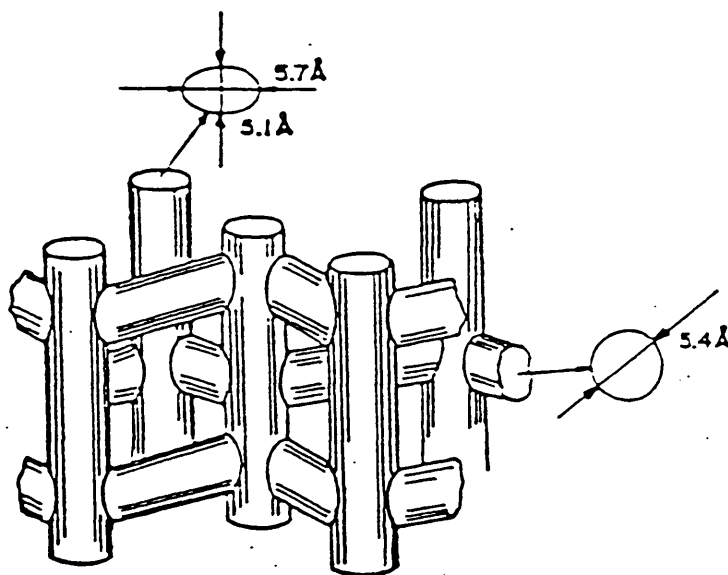
RHO



ZSM-5



PAULINGITA



*Figura 2.12.*

Sistema de canales de la zeolita ZSM-5

Esta estructura de canales proporciona a la zeolita ZSM-5 una elevada selectividad en cuanto a la forma y tamaño de las moléculas que entran, reaccionan y se forman en su seno. Por ejemplo, es prácticamente imposible que se produzca la difusión de moléculas de más de 10 átomos de carbono por los canales.

Esto confiere una gran selectividad al catalizador, que puede manifestarse en los reactantes, los productos de reacción o en estados de transición intermedios, junto con el conocido control de tráfico molecular.

- Selectividad hacia el reactante. Es aplicable cuando solo parte de las moléculas del reactante pueden difundirse a través de los poros del catalizador (solo parte de los reactantes son lo suficientemente pequeños para entrar en los poros y difundir en las cavidades).

- Selectividad hacia los productos. Tiene lugar cuando algunos de los productos formados dentro del sistema de poros es demasiado grande para difundirse al exterior. Las moléculas mayores son transformadas en moléculas más pequeñas, o bien bloquean los poros del catalizador desactivándolo. A veces, pueden ser transformadas en coque, con la consiguiente pérdida de actividad del catalizador.

- Selectividad debida a la aparición de estados de transición restringidos. Este fenómeno previene aquellas estructuras, intermedios de reacción, con un tamaño superior al poro de la zeolita, inhibiendo por tanto las reacciones que transcurren a través de este intermedio.

- Selectividad por control del movimiento molecular. La existencia de un doble sistema de canales es la responsable de esta propiedad. Los reactivos pueden entrar al sólido por un tipo de canales y difundir a través de otros, evitándose así la contradifusión.

La zeolita ZSM-5 tiene una elevada relación sílice/alumina, la cual determina las siguientes propiedades:

- Gran estabilidad térmica.
- Caracter hidrófobo.
- Pequeña capacidad de intercambio iónico.

Estas tres propiedades son de gran interés al determinar la capacidad catalítica de la zeolita ZSM-5. La capacidad de intercambio iónico de esta zeolita es pequeña

debido a la existencia en su estructura cristalina de pocos átomos de aluminio cuyo exceso de carga negativa deba ser contrarrestada con cationes. Sin embargo es importante la naturaleza de este catión, ya que influye a su vez en la acidez de la zeolita, siendo ésta mayor cuanto mayor sea la relación carga/diámetro del catión. La zeolita ZSM-5 se suele emplear en forma protónica, debido al pequeño tamaño del protón que le confiere un fuerte carácter ácido. La zeolita se sintetiza en su forma sódica (Na-ZSM-5), y para que tenga esta acidez se intercambia el catión  $\text{Na}^+$  por el protón utilizando para ello un ácido mineral, o con  $\text{NH}_4^+$  y posterior tratamiento térmico.

En cuanto a la influencia de la relación Si/Al sobre la acidez de la zeolita, se atribuye a que un centro ácido debe suponer la creación de un campo electrostático en las inmediaciones de un catión capaz de polarizar a las moléculas adsorbidas dando lugar a la formación de carboiones. La fortaleza de estos centros será proporcional a la acidez de los cationes y se verá desfavorecida por la presencia de otros campos electrostáticos próximos.

Por tanto, una relación Si/Al elevada representa centros ácidos de mayor fortaleza, ya que las interacciones son menores, pero al ser menor el número de átomos de Al en la red, es también menor el número de estos centros ácidos. Se trata pues de aspectos contrapuestos que deberán ser considerados y optimizados en cada aplicación catalítica particular.

#### **2.5.2.- Catalizadores bifuncionales de Fischer-Tropsch.**

Desde que en 1979 apareciera el primer trabajo referente a un catalizador bifuncional compuesto por hierro como componente activo de Fischer-Tropsch y zeolita ZSM-5 (Chang C.D. y Silvestry, A.J. 1979) se ha realizado un gran avance en el estudio de este tipo de catalizadores.



El comportamiento de los metales activos de Fischer-Tropsch puede verse claramente afectado por la interacción metal soporte establecida. La naturaleza de estas interacciones es muy variada, y en muchas ocasiones desconocida. Snel (1987) propone los siguientes tipos de interacción metal-soporte en un catalizador bifuncional:

- Efecto de basicidad del soporte.
- Efecto de dispersión.
- Transferencia electrónica metal-soporte.
- Efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction).

i) Efecto de la basicidad del soporte

La mayor basicidad del soporte parece inducir un aumento de la basicidad del catalizador. Las consecuencias catalíticas de este efecto han sido investigadas por Leith (1983) quién observó un aumento en la selectividad hacia olefinas al aumentar la basicidad del soporte en catalizadores Ru/zeolita. Los catalizadores Co/zeolita han sido también ampliamente estudiados. Se ha observado una variación en el comportamiento catalítico de estos catalizadores dependiendo del soporte empleado. Así, un estudio comparativo en el que se analizaban catalizadores de Co soportados en ZSM-5, mordenita y silicalita (Peukert y Linden, 1984) demostró que la probabilidad de crecimiento de las cadenas aumentaba en el orden:

ZSM-5 < mordenita < silicalita

mientras que la actividad catalítica decrecía según la secuencia:

ZSM-5 > mordenita > silicalita

El catalizador soportado en silicalita mostraba una gran selectividad hacia alquenos de bajo peso molecular así como una baja formación de metano, comportamiento claramente acorde con la mayor basicidad de este soporte. En efecto, esta supone una adsorción más intensa y , por tanto, una pérdida del

poder hidrogenante.

### ii) Efecto de dispersión

Los cambios en la dispersión del catalizador están asociados a cambios en la capacidad de adsorción del hidrógeno. Una mayor dispersión del catalizador produce una pérdida del carácter metálico del catalizador al ser menor el número de átomos presentes en cada partícula. Como consecuencia, el catalizador ve disminuida su capacidad para adsorber hidrógeno.

Este comportamiento ha sido observado en sistemas Fe/SiO<sub>2</sub> y Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mientras que los catalizadores soportados sobre sílice presentaban una elevada capacidad de metanación, en idénticas condiciones, los de alúmina no producían metano y tenían una gran selectividad hacia olefinas (Mc Vicker y Vannice, 1980). Resultados similares se obtuvieron para catalizadores de níquel (Bartholomew et al., 1981) y cobalto (Zowtiak et al. 1983) soportados en sílice y alúmina. La mayor dispersión observada cuando el soporte empleado era alúmina se asociaba a la presencia de centros ácidos de Lewis en el soporte.

### iii) Efecto SMSI

El efecto SMSI consiste en una interacción entre el metal y el soporte tan intensa que puede llegar a ser considerada prácticamente un enlace de tipo químico. El establecimiento de este tipo de enlaces podría provocar fenómenos de demetalización que explicarían la pérdida en la capacidad de adsorción observada.

Desde un punto de vista catalítico, supone la reducción de las reacciones de hidrogenación, con el consiguiente aumento en la selectividad a olefinas. Este efecto ha sido estudiado en sistemas muy diversos (Snel, 1987), entre los que pueden mencionarse los sistemas Ru/alúmina (Vannice y Garten, 1980) o los sistemas Fe/MnO (Kolbel y Tillmitz, 1976).

iv) Transferencia electrónica metal-soporte

En cuanto a los fenómenos de transferencia electrónica (efecto Schwab), son especialmente frecuentes en sistemas de tipo zeolítico, y se relacionan con la presencia de campos electrostáticos internos en la zeolita. El efecto catalítico producido es función del sentido en que se produce la transferencia de la carga.

**2.6.- OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION**

De cuanto antecede pueden deducirse las siguientes consideraciones:

- El caracter limitado del petróleo como fuente de energía y como materia prima de la Industria Petroquímica, así como la inestabilidad de su mercado, han potenciado la investigación y el desarrollo de energías y fuentes de materias primas alternativas.

- Existen una gran variedad de procesos alternativos para la obtención de las materias primas básicas de la Industria Petroquímica (las olefinas de bajo peso molecular), entre los que destacan el craqueo directo de crudo, la conversión catalítica de metanol, la deshidratación de etanol y los métodos basados en el gas de síntesis.

- Estos últimos suponen una vía de aprovechamiento indirecta del carbón o el gas natural (entre otras materias primas fácilmente transformables en gas de síntesis) y entre ellos destaca la síntesis de Fischer-Tropsch, ya que presenta la ventaja de permitir la transformación directa, en un solo paso, del gas de síntesis en hidrocarburos.

- La síntesis de Fischer-Tropsch, sin embargo, presenta el inconveniente de conducir a una amplia distribución de productos. No obstante, ésta puede ser dirigida hacia un

único producto por medio del control de los parámetros de reacción y el empleo de los denominados catalizadores "selectivos".

- Los soportes zeolíticos son especialmente adecuados para la preparación de estos catalizadores, ya que presentan selectividad de forma y son catalíticamente activos.

- El Fe es el componente activo de los catalizadores de Fischer-Tropsch con mejores rendimientos a olefinas, y es el más adecuado para la utilización de esta reacción a escala industrial.

Por todo ello, y aprovechando la experiencia adquirida en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, pareció interesante desarrollar un catalizador bifuncional basado en la zeolita ZSM-5 como soporte más apropiado, y Fe como componente activo de Fischer-Tropsch, para la obtención de hidrocarburos a partir de gas de síntesis, intentando orientar la selectividad del catalizador hacia olefinas de bajo peso molecular mediante el empleo de promotores metálicos añadidos en pequeñas proporciones.

Una vez seleccionado el Mn como promotor más adecuado (Peña, 1991), se establecieron las siguientes etapas para este trabajo:

- Puesta a punto de la instalación experimental.
- Puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la determinación cuantitativa y cualitativa de los productos de reacción.
- Primera serie de experimentos: optimación de la composición del catalizador en las condiciones de reacción empleadas, con objeto de establecer la influencia de la relación Mn/Fe sobre los parámetros de reacción.

- 2ª Serie de experimentos: seguimiento del proceso de activación y desactivación de este tipo de catalizadores estudiándose la variación de la distribución de productos con el tiempo.
- Caracterización de los catalizadores empleados (XRD, TPR, TPD y valoración con n-butilamina).

### 3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

---

Los experimentos se llevaron a cabo en una instalación de laboratorio de flujo continuo diseñada para operar hasta presiones de 100 bar. Esquemáticamente se representa en la figura 3.1., y para su descripción se considera dividida en las siguientes partes:

- Sistema de alimentación de reaccionantes.
- Sistemas de reacción y control de temperatura.
- Sistemas de recogida de productos, control de presión y análisis.

A continuación se describe cada una de estas partes con su correspondiente instrumentación, como se detalla en la figura 3.2.

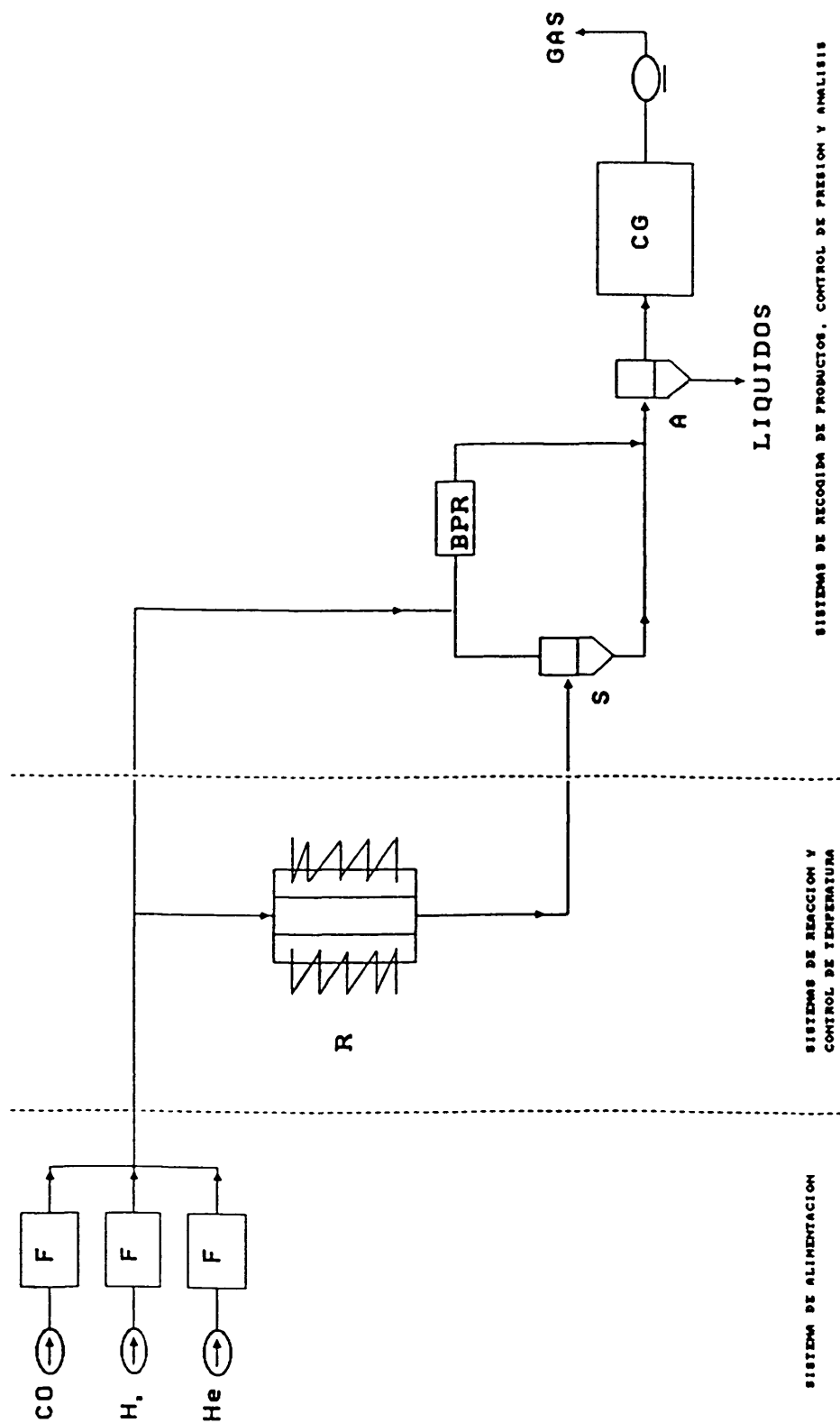
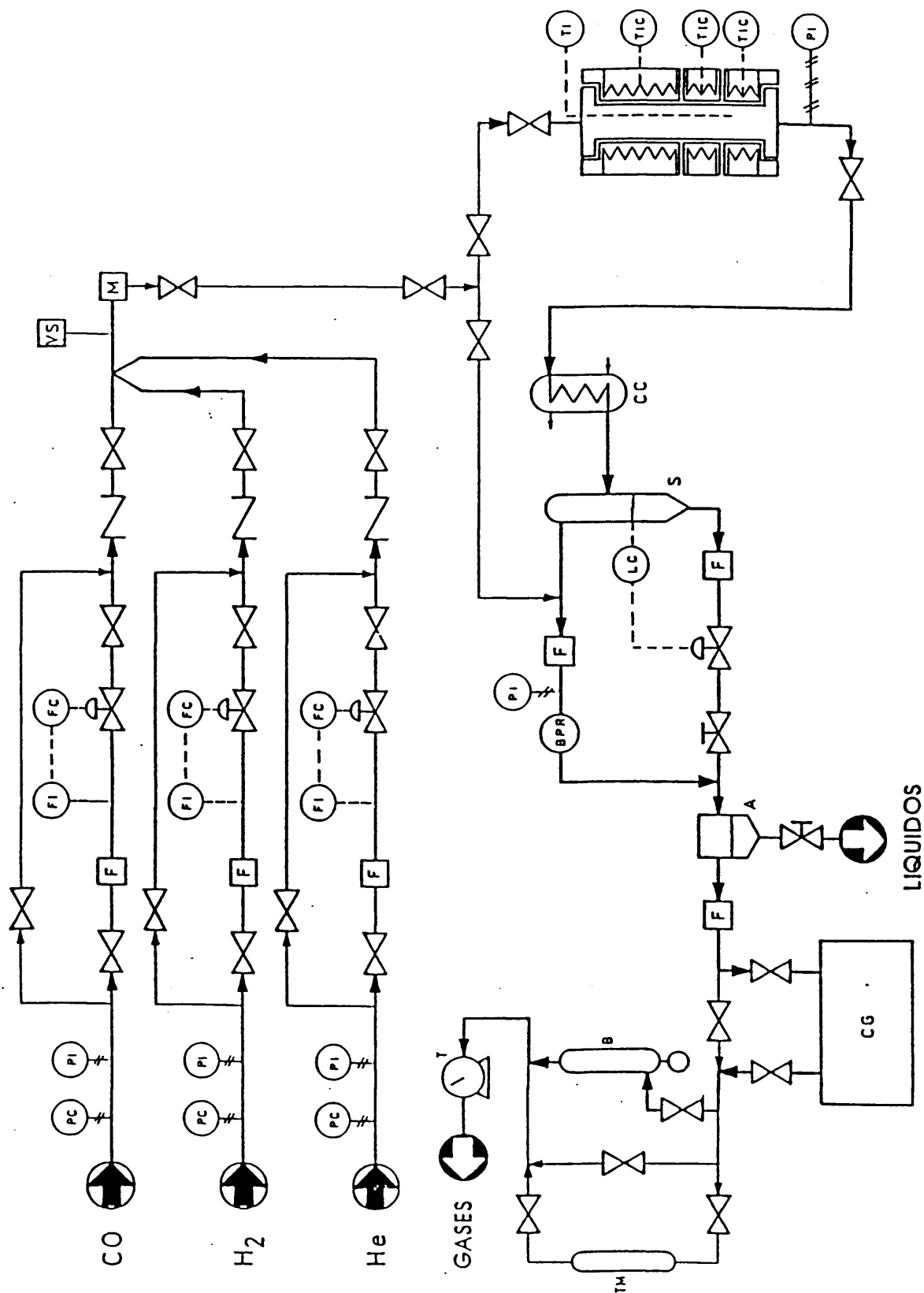


Figura 3.1. Instalación experimental





*Figura 3.2.*

### Detalle de instrumentación en la instalación experimental

### 3.1.- SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES

El sistema de alimentación de reaccionantes está constituido por tres líneas de flujo continuo análogas e independientes para: monóxido de carbono, hidrógeno y helio, que se utiliza como diluyente. Cada una de ellas consta de una botella, con su correspondiente manorreductor (PC), que contiene el gas a presión elevada, un manómetro indicador de presión (PI), un "bypass", un filtro de malla metálica (F), un controlador másico de caudal y una válvula antirretorno.

El controlador másico de caudal, de la marca BROOKS INSTRUMENTS, está constituido por un sensor de conductividad térmica (FI) (modelo 5810), un indicador controlador (FC) (modelo 4250) y una electroválvula (modelo 5835). Los tres controladores másicos están conectados a un registro gráfico de doce puntos (BROOKS INSTRUMENTS, modelo Versaprint 131), que permite registrar los caudales de cada reaccionante en el transcurso de cada experimento. Las tres líneas se unen en un mezclador (M), al que precede una válvula de seguridad de bola y muelle regulable (VS).

### 3.2.- SISTEMAS DE REACCION Y CONTROL DE TEMPERATURA

El sistema de reacción está constituido por un reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente, construido en acero inoxidable 321, cuyo esquema se muestra en la figura 3.3. El reactor tiene una longitud de 28 cm (correspondiendo la altura del catalizador a unos 4 cm), un diámetro externo de 26 mm y un espesor de 5 mm. En la parte superior del mismo se inserta lateralmente mediante uniones roscadas la conducción de entrada de reaccionantes, y verticalmente un tubo de 1/8" cerrado por su parte inferior que sirve de vaina para el termopar (TI), el cual puede desplazarse longitudinalmente, lo que permite medir la temperatura a distintas alturas del lecho catalítico.

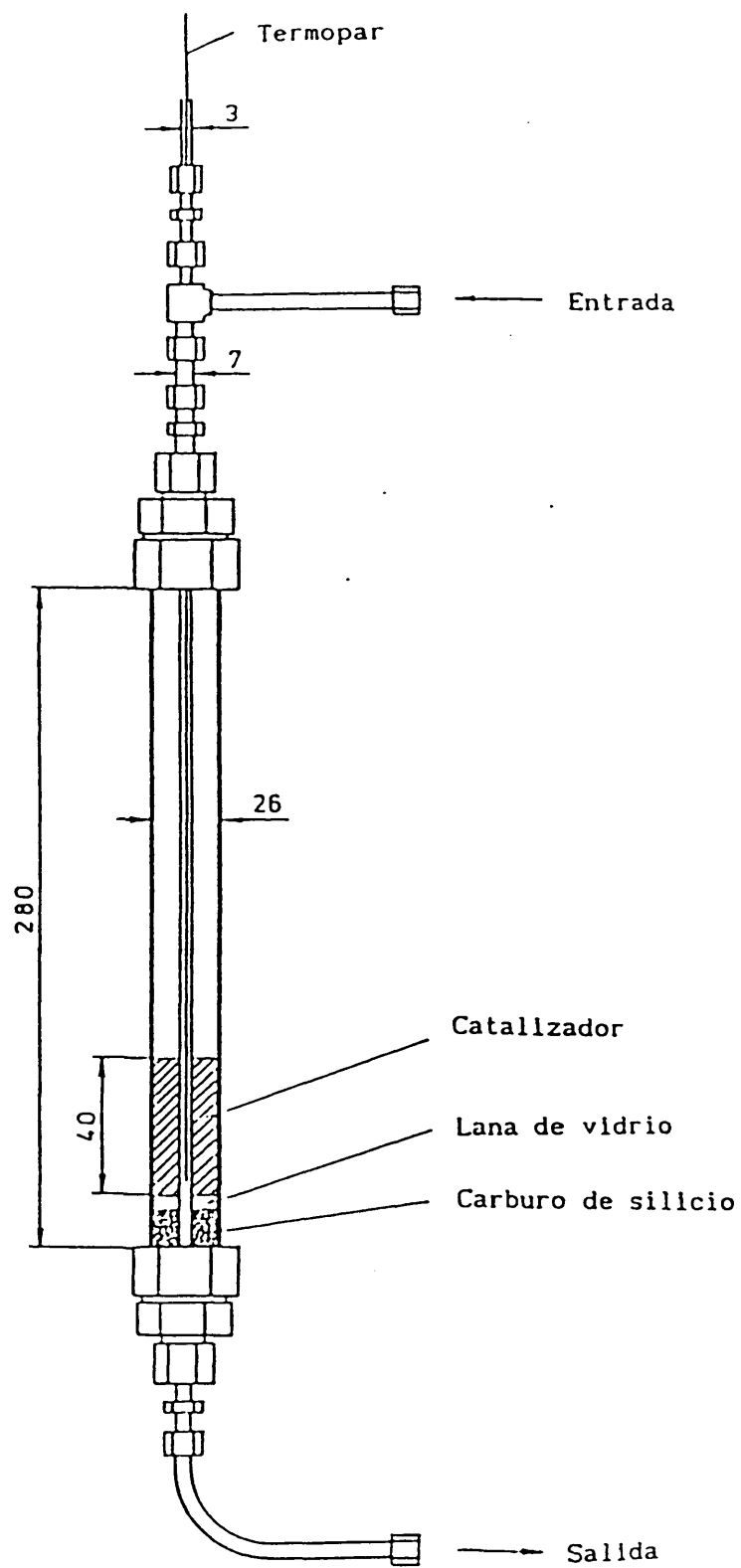


Figura 3.3. Reactor. (Medidas en mm)

El catalizador se aloja en la parte inferior del reactor sobre un pequeño lecho de carburo de silicio, lo que permite asegurar una calefacción uniforme del catalizador y evitar efectos térmicos terminales en el reactor. Para separar el lecho catalítico y el del inerte, así como para soportar este último, se incorpora lana de vidrio.

La calefacción del reactor se consigue mediante un horno eléctrico cilíndrico de acero refractario provisto de tres zonas de calefacción con control automático e independiente de la temperatura. Las tres zonas independientes permiten disminuir al máximo los gradientes de temperatura en el lecho catalítico. En la figura 3.4. se esquematiza el horno de calefacción.

La zona de calefacción superior, que se utiliza para la precalefacción de los reaccionantes hasta la temperatura de reacción, tiene una longitud de 150 mm y un espesor de 44 mm y está formada por una corona circular de acero inoxidable (Inox 420) de 18 mm de espesor, en la cual van insertas cuatro resistencias de cartucho de 315 W cada una, de 9,5 mm de diámetro y 133 mm de longitud. Las otras dos zonas de calefacción que coinciden con la zona de reacción del reactor, tienen 62 mm de longitud cada una y un espesor de 44 mm y están formadas por una corona circular de acero inoxidable (Inox 420) de 18 mm de espesor, en la cual van insertas cuatro resistencias de cartucho de 125 W cada una, de 6 mm de diámetro y 50 mm de longitud. Las tres zonas de calefacción están provistas de una capa aislante, de 6 cm de espesor, situada en el interior de una carcasa de chapa de acero de 0.5 mm de espesor.

Las dos zonas de aislamiento están constituidas por dos carcasas metálicas de 90 mm de longitud y 44 mm de espesor, rellenas de material aislante. La potencia global del horno es de 2500 W, correspondiendo a cada una de las zonas 600 W, 600 W y 1300 W.

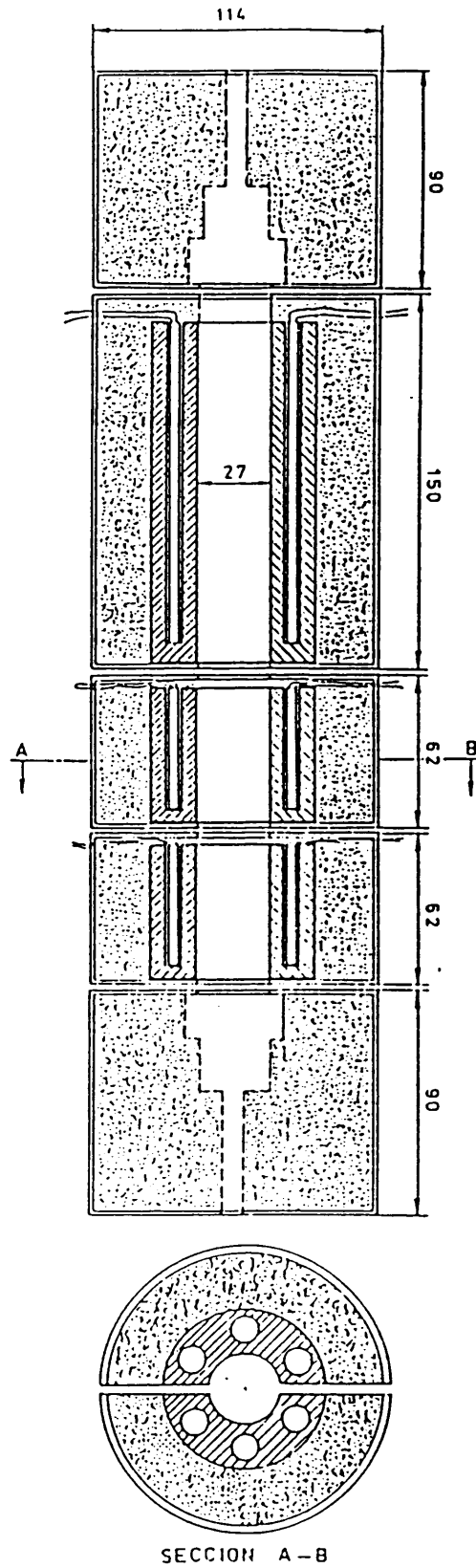


Figura 3.4. Horno eléctrico (medidas en mm)

La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar de Chromel-Alumel. Para el control de la misma se dispone de otros tres termopares de las mismas características en el interior de cada una de las tres zonas de calefacción del horno, conectados a tres controladores de acción proporcional y derivada (TIC) de la marca GEOTESA, que actúan sobre las resistencias de cada zona, regulando la diferencia de potencial aplicada a cada una de ellas. Así se consiguen oscilaciones de las temperaturas de las zonas de calefacción inferiores a  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , y diferencias longitudinales de temperatura en el eje central del reactor inferiores a  $5^{\circ}\text{C}$  entre las temperaturas correspondientes a las zonas de precalefacción y de reacción.

Las temperaturas de reacción y las correspondientes a las tres zonas de calefacción se registran gráficamente, y las presiones a la entrada y salida del reactor se miden con los correspondientes manómetros (PI).

#### **3.3.- SISTEMAS DE RECOGIDA DE PRODUCTOS. CONTROL DE PRESION Y ANALISIS**

El efluente del reactor se enfría en un refrigerante de acero inoxidable 18/8 (CC), por el que circula agua procedente de una unidad de frío. En él condensan los productos líquidos, que se recogen en un separador gas-líquido de alta presión de volumen controlable y de diseño especial (S), que a su vez descarga intermitentemente por acción de una electroválvula en un acumulador a presión atmosférica (A) a través de una válvula de aguja en la que se expansiona el líquido.

Los gases no condensados que salen del separador gas-líquido se conducen a un regulador de presión (BPR) (Back Pressure Regulator, VERIFLO Co., con intervalo de regulación de 0 a 110 bar), que se encuentra convenientemente protegido

mediante un filtro de malla metálica (F). Esta corriente gaseosa junto a la procedente del acumulador de baja presión (A), producida en la descompresión, se conduce a un cromatógrafo de gases (CG) (HEWLETT PACKARD modelo HP-5880A), dotado de válvula de inyección automática, para su análisis continuo. Los caudales instantáneo y total de gases se miden con un caudalímetro de burbuja (B) y un contador totalizador (T) de la marca QUIMIPOL respectivamente.

Los gases, a su vez, pueden desviarse en caso necesario hacia un cilindro de vidrio de toma de muestras (TM), convenientemente aislador mediante llaves de entrada y salida.

La instalación también posee una línea de "bypass" que permite, en caso necesario, desviar la corriente de gases directamente al sistema de análisis sin pasar por el reactor.

El control de la presión en toda la instalación se realiza con el mencionado regulador de presión (BPR) y un manómetro de alta presión (PI) (BOURDON, con intervalo de medida de 0 a 165 bar y precisión de 0.5 bar), situado inmediatamente antes del regulador de presión.

## 4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

---



#### 4.1.- PRODUCTOS EMPLEADOS

Se utilizaron los siguientes productos comerciales:

- 1) Hidrógeno envasado en botellas de acero a 190 bar, (Pureza superior al 99,995%), LIQUID CARBONIC ESPAÑA.
- 2) Monóxido de carbono envasado en botellas de acero a 200 bar, (Pureza superior al 99%), LIQUID CARBONIC ESPAÑA.
- 3) Helio envasado en botellas de acero a 200 bar, (Pureza superior al 99,9%), ARGON S.A.
- 4) Zeolita ZSM-5 sintetizada en nuestros laboratorios, (cristalinidad > 95%).
- 5)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , PANREAC, riqueza 98%

6)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , PANREAC, riqueza 97%

7) Acido clorhídrico 22° Bé. PROBUS.

#### 4.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores empleados están constituidos por zeolita ZSM-5 en su forma ácida, hierro como elemento hidrogenante (metal activo de Fischer-Tropsch) y manganeso como promotor. Para la preparación de los mismos se siguió el método de impregnación hasta humedad incipiente. Las condiciones requeridas para la preparación de los catalizadores fueron determinadas en investigaciones precedentes (Peña, 1991).

La zeolita ZSM-5 en su forma sódica fue sintetizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (E. Costa y col. 1987). Las características fundamentales de esta zeolita son las siguientes:

- Relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 54$
- Cristalinidad >95%
- Acidez = 17.37 mg de N-butilamina/g de catalizador
- Actividad catalítica  $\alpha = 150 \text{ m}^2$
- Volumen de poros =  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$
- Densidad aparente =  $0.92 \text{ g/cm}^3$
- Agua de hidratación = 4.5%

La primera etapa en la preparación del catalizador consiste en la sustitución del ión sodio de la zeolita por el protón. El intercambio iónico se realiza poniendo en contacto la zeolita con una disolución de HCl 0.6N durante 5 horas (35 ml de disolución por gramo de zeolita seca). La zeolita intercambiada

se lava a continuación hasta la completa eliminación de los iones cloruro, se seca durante 12 horas a 110°C y se calcina a 580°C durante 5 horas para conseguir su activación.

La calcinación de las zeolitas protónicas a temperaturas superiores a los 550°C produce la deshidroxilación del material por pérdida de los protones unidos a los átomos de oxígeno asociados a los tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  de la estructura, dando lugar a centros ácidos de Lewis. La activación implica, por tanto, la transformación de centros ácidos Brönsted en centros ácidos de Lewis.

Tras la activación se realiza la primera impregnación del soporte zeolítico. Gota a gota se introduce en la zeolita el promotor (manganeso) en forma de disolución acuosa de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (la concentración de esta disolución es función de la composición deseada en el catalizador). La impregnación finaliza cuando se alcanza el punto de humedad incipiente.

A continuación se seca el catalizador a 110°C durante 12 horas y se calcina durante 5 horas a 580°C, con lo que el promotor pasa de su forma salina a óxido ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ).

Una vez incorporado el promotor, se realiza una segunda impregnación, sobre el catalizador previamente tamizado, para introducir la fase metálica activa. Se utiliza para ello una disolución acuosa de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , y se procede como en el caso anterior. El catalizador preparado se somete a secado y calcinación en las condiciones anteriormente citadas.

La reducción final del catalizador (óxido férrico a hierro metálico), se lleva a cabo en el reactor a 400°C y 21 bar, con un caudal de hidrógeno de 50  $\text{Ncm}^3/\text{min}$  durante 12 horas.

#### 4.3.- PROCEDIMIENTO

Las variables fijadas en cada experimento son las siguientes:

##### Catalizador:

- Masa, W (2-6 g)
- Composición
- Condiciones de secado y calcinación:
  - Ts= 110°C                      ts= 12 h.
  - Tc= 580°C                      tc= 5 h.

##### Hidrogenación:

- Presión                                      21 bar
- Temperatura                                400°C
- Caudal molar de H<sub>2</sub>                      50 Ncm<sup>3</sup>/min
- Tiempo                                        12-14 h.

##### Reacción:

- Presión                                      21 bar
- Temperatura                                260°C
- Relación molar CO/H<sub>2</sub>                  1:1
- Velocidad espacial                      2 h<sup>-1</sup>

Fijada la velocidad espacial (caudal de CO alimentado/g de catalizador) y la cantidad de catalizador, se calculan los caudales de alimentación necesarios.

Una vez cargado el catalizador en el reactor, previamente tamizado y pesado (peso de catalizador seco), se monta el reactor en la línea de flujo y se comprueba la estanqueidad del sistema elevando la presión con helio hasta un

valor superior al fijado para el experimento y comprobando que ésta no disminuye a lo largo del tiempo. La presión de trabajo se establece por medio del regulador de presión, BPR (Back Pressure Regulator).

A continuación se inicia la etapa de hidrogenación. Para ello se conecta el sistema de calefacción al horno y se hace pasar una corriente de hidrógeno de 50 Ncm<sup>3</sup>/min diluido al 25% en volumen con helio durante 12-14 horas. La presión de operación es de 21 bar y la temperatura debe elevarse gradualmente hasta alcanzar 400°C.

Finalizada la hidrogenación se cierra la alimentación de hidrógeno, y se reduce la temperatura y la presión hasta los valores de 200°C y 7 bar respectivamente. En este momento se interrumpe el paso de helio y se inicia la alimentación simultánea de H<sub>2</sub> y CO. Esta debe realizarse escalonadamente, hasta alcanzar los caudales de reacción establecidos en función de la cantidad de catalizador empleada y de la relación CO/H<sub>2</sub> fijada. El aumento de la temperatura y la presión debe realizarse simultáneamente y de forma gradual, hasta alcanzar los valores de reacción, 260°C y 21 bar.

Fijadas las condiciones de reacción se comprueba la estabilidad de las mismas realizando análisis consecutivos y midiendo el caudal de los gases hasta la constancia de ambos valores.

Se retiran los líquidos producidos durante estas etapas y se inicia el experimento propiamente dicho. A lo largo del mismo se analiza periódicamente el gas producido, midiéndose también su caudal. La temperatura del lecho se mide y controla adecuadamente, determinándose el gradiente longitudinal de temperaturas en el lecho, y comprobándose que este es inferior a 5°C.

Al finalizar el experimento se retiran los productos líquidos acumulados en el separador de alta presión por descarga manual controlada, a través de una válvula de aguja, en el acumulador a presión atmosférica.

En cada experimento se miden las siguientes variables:

- $t$ , tiempo de reacción.
- $T_a$ , temperatura ambiente.
- $P$ , presión atmosférica.
- $F_{ef}$ , caudal volumétrico de gases efluentes.
- $M_w$ , peso de agua líquida recogida.
- $M_L$ , peso de hidrocarburos líquidos recogidos.

Las composiciones del gas efluente y de la mezcla de hidrocarburos líquidos se determinan por cromatografía de gases en las condiciones que se indican en el apéndice 9.1.

Los cálculos realizados en cada experimento a partir de estos datos se especifican en el apéndice 9.3.

## 5. RESULTADOS

---

Los resultados experimentales obtenidos han sido expresados en función de los siguientes parámetros:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{moles de CO reaccionados}}{\text{moles de CO alimentados}} 100$$

$$\text{Rendimiento}_i = \frac{\text{moles de CO transformados al producto } i}{\text{moles de CO alimentados}} 100$$

$$\text{Selectividad}_i = \frac{\text{moles de CO transformados al producto } i}{\text{moles de CO reaccionados}} 100$$

Las condiciones de reacción empleadas en todos los experimentos, así como el metal activo de Fischer-Tropsch (Fe) y el promotor metálico (Mn) más adecuados para la síntesis de olefinas de bajo peso molecular partiendo de gas de síntesis, fueron seleccionados en investigaciones previas (Peña, 1991):



- *Hidrogenación*

- . Presión,  $P_H = 21 \text{ kg/cm}^2$
- . Temperatura,  $T_H = 400^\circ\text{C}$
- . Caudal molar de hidrógeno,  $H = 50 \text{ Ncm}^3/\text{min}$
- . Caudal molar de inerte (He),  $I = 150 \text{ Ncm}^3/\text{min}$
- . Tiempo,  $T_H = 12-14 \text{ h}$

- *Reacción*

- . Presión,  $P = 21 \text{ kg/cm}^2$
- . Temperatura,  $T = 260^\circ\text{C}$
- . Velocidad espacial,  $\text{WHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$
- . Relación molar  $\text{CO}/\text{H}_2$  alimentada,  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$

### 5.1.- REPRODUCIBILIDAD

Las cinco replicaciones del punto central disponibles del diseño factorial (tres del primer diseño factorial sencillo y dos de la posterior ampliación a un diseño en estrella), permitieron comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos y de la técnica de preparación del catalizador seleccionada. Los resultados de estos experimentos se recogen en la tabla 5.1.

### 5.2.- DISEÑO FACTORIAL

El diseño factorial ampliado consta en total de 13 experimentos. Los parámetros de reacción de estos experimentos se recogen en las siguientes tablas:

- Replicaciones del punto central: tabla 5.1.
- Primer diseño factorial: tabla 5.2.
- Diseño factorial ampliado: tabla 5.3.

### **5.3.- ESTUDIO DE ACTIVACION Y DESACTIVACION**

Con el fin de determinar el efecto del tiempo de operación sobre diferentes parámetros de reacción se llevó a cabo una reacción de 100 horas de duración, realizándose análisis periódicos de los efluentes. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5.4.

### **5.4.- EXPERIMENTOS ADICIONALES**

Dos experimentos adicionales llevados a cabo con catalizadores Fe/HZSM-5 y Mn/HZSM-5 con fines comparativos permitieron analizar con más detalle el efecto de la incorporación del manganeso en el catalizador definitivo. Los resultados de estas reacciones pueden observarse en la tabla 5.5.

TABLA 5.1.  
Replicaciones del punto central

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2% Mn, 8% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |     |
|--------------------|-----|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-1 |
|--------------------|-----|

|                                  |              |               |                                      |              |               |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| <u>COMPOSICION DEL EFLUENTE</u>  |              |               |                                      |              |               |
|                                  | <i>%peso</i> | <i>%moles</i> | <i>Distribución de hidrocarburos</i> | <i>%peso</i> | <i>%moles</i> |
| CO                               | 88.28        | 49.43         | Metano                               | 23.57        | 46.61         |
| H <sub>2</sub>                   | 6.05         | 47.07         | Etileno                              | 2.90         | 3.28          |
| H <sub>2</sub> O                 | 2.26         | 1.97          | Etano                                | 11.75        | 12.40         |
| CO <sub>2</sub>                  | 1.08         | 0.39          | Propileno                            | 15.62        | 11.77         |
| Alcoholes                        | 0.03         | 0.01          | Propano                              | 11.07        | 7.96          |
| Hidrocarburos                    | 2.21         | 1.09          | Butenos                              | 9.83         | 5.56          |
|                                  |              |               | Butanos                              | 11.58        | 6.32          |
|                                  |              |               | C5-C12 na                            | 13.68        | 6.10          |
|                                  |              |               | C5-C12 ar                            | 0.00         | 0.00          |
|                                  |              |               | C13+                                 | 0.00         | 0.00          |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |              |               |                                      |              |               |
|                                  | <i>%peso</i> | <i>%moles</i> |                                      |              |               |
| Metanol                          | 62.06        | 71.04         |                                      |              |               |
| Etanol                           | 31.33        | 24.95         |                                      |              |               |
| i-propanol                       | 0.00         | 0.00          |                                      |              |               |
| n-propanol                       | 6.61         | 4.01          |                                      |              |               |

|                               |      |                                      |      |                                      |       |
|-------------------------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| <u>PARAMETROS DE REACCION</u> |      |                                      |      |                                      |       |
| <i>Conversiones (%)</i>       |      | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
| CO                            | 5.36 | CO <sub>2</sub>                      | 0.74 | CO <sub>2</sub>                      | 13.78 |
| H <sub>2</sub>                | 9.89 | Alcoholes                            | 0.12 | Alcoholes                            | 2.31  |
|                               |      | CH <sub>4</sub>                      | 0.97 | CH <sub>4</sub>                      | 18.17 |
|                               |      | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.34 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 25.00 |
|                               |      | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.55 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 28.85 |
|                               |      | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 0.64 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 7.26  |

TABLA 5.1.  
Replicaciones del punto central

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2% Mn, 8% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |     |
|--------------------|-----|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-2 |
|--------------------|-----|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 88.05 | 49.37  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 6.04  | 47.01  | Metano                               | 23.29 | 46.27  |
| H2O                              | 2.32  | 2.02   | Etileno                              | 2.91  | 3.31   |
| CO2                              | 1.19  | 0.42   | Etano                                | 11.66 | 12.36  |
| Alcoholes                        | 0.10  | 0.05   | Propileno                            | 15.67 | 11.87  |
| Hidrocarburos                    | 2.30  | 1.13   | Propano                              | 11.13 | 8.04   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 9.59  | 5.45   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 11.57 | 6.35   |
| Metanol                          | 58.03 | 67.48  | C5-C12 na                            | 14.18 | 6.35   |
| Etanol                           | 34.61 | 27.94  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol                       | 7.36  | 4.58   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos (%)</i> |      | <i>Selectividades (%)</i> |       |
|-------------------------|-------|-------------------------|------|---------------------------|-------|
| CO                      | 5.61  | CO2                     | 0.81 | CO2                       | 14.44 |
| H2                      | 10.18 | Alcoholes               | 0.12 | Alcoholes                 | 2.07  |
|                         |       | CH4                     | 1.00 | CH4                       | 17.86 |
|                         |       | Olef. C2-C4             | 1.38 | Olef. C2-C4               | 24.70 |
|                         |       | Paraf. C2-C4            | 1.61 | Paraf. C2-C4              | 28.66 |
|                         |       | Hidroc. C5+             | 0.69 | Hidroc. C5+               | 12.27 |

**TABLA 5.1.**  
*Replicaciones del punto central*

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5

**Composición:** 2% Mn, 8% Fe

**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

**EXPERIMENTO E-3**

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 88.17 | 49.38  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 6.05  | 47.09  | Metano                               | 23.21 | 46.31  |
| H2O                              | 2.27  | 1.97   | Etileno                              | 2.94  | 3.35   |
| CO2                              | 1.15  | 0.41   | Etano                                | 11.57 | 12.32  |
| Alcoholes                        | 0.12  | 0.05   | Propileno                            | 15.82 | 12.04  |
| Hidrocarburos                    | 2.24  | 1.10   | Propano                              | 10.90 | 7.92   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 9.92  | 5.66   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 11.40 | 6.28   |
| Metanol                          | 62.41 | 71.31  | C5-C12 na                            | 14.10 | 6.09   |
| Etanol                           | 30.99 | 24.68  | C5-C12 ar                            | 0.09  | 0.02   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   | C13+                                 | 0.05  | 0.01   |
| n-propanol                       | 6.60  | 4.01   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos(%)</i> |      | <i>Selectividades(%)</i> |       |
|-------------------------|------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 5.48 | CO2                    | 0.79 | CO2                      | 14.35 |
| H2                      | 9.96 | Alcoholes              | 0.13 | Alcoholes                | 2.33  |
|                         |      | CH4                    | 0.97 | CH4                      | 17.75 |
|                         |      | Olef. C2-C4            | 1.38 | Olef. C2-C4              | 25.10 |
|                         |      | Paraf.C2-C4            | 1.54 | Paraf.C2-C4              | 28.18 |
|                         |      | Hidroc. C5+            | 0.67 | Hidroc. C5+              | 12.29 |

**TABLA 5.1.**  
**Replicaciones del punto central**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5

**Composición:** 2% Mn, 8% Fe

**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

**EXPERIMENTO E-4**

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 88.01 | 49.36  |                                      | %peso | %moles |
| H <sub>2</sub>                   | 6.03  | 44.98  | Metano                               | 23.05 | 45.93  |
| H <sub>2</sub> O                 | 2.35  | 2.05   | Etileno                              | 2.98  | 3.40   |
| CO <sub>2</sub>                  | 1.19  | 0.43   | Etano                                | 11.54 | 12.27  |
| Alcoholes                        | 0.10  | 0.04   | Propileno                            | 16.10 | 12.23  |
| Hidrocarburos                    | 2.32  | 1.14   | Propano                              | 11.02 | 7.98   |
|                                  |       |        | Butenos                              | 9.80  | 5.58   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butanos                              | 11.46 | 6.30   |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 na                            | 14.05 | 6.31   |
| Metanol                          | 57.53 | 66.98  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| Etanol                           | 35.09 | 28.41  | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 7.38  | 4.61   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
|-------------------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| CO                      | 5.48 | CO <sub>2</sub>                      | 0.79 | CO <sub>2</sub>                      | 14.35 |
| H <sub>2</sub>          | 9.96 | Alcoholes                            | 0.13 | Alcoholes                            | 2.33  |
|                         |      | CH <sub>4</sub>                      | 0.97 | CH <sub>4</sub>                      | 17.75 |
|                         |      | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.38 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 25.10 |
|                         |      | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.54 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 28.18 |
|                         |      | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 0.67 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 12.29 |

TABLA 5.1.  
Replicaciones del punto central

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2% Mn, 8% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |     |
|--------------------|-----|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-5 |
|--------------------|-----|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 88.20 | 49.40  |                                      | %peso | %moles |
| H <sub>2</sub>                   | 6.05  | 44.07  | Metano                               | 23.24 | 46.45  |
| H <sub>2</sub> O                 | 2.28  | 1.99   | Etileno                              | 2.85  | 3.26   |
| CO <sub>2</sub>                  | 1.12  | 0.40   | Etano                                | 11.58 | 12.36  |
| Alcoholes                        | 0.11  | 0.05   | Propileno                            | 15.45 | 11.77  |
| Hidrocarburos                    | 2.24  | 1.09   | Propano                              | 10.92 | 7.94   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 9.94  | 5.68   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 11.42 | 6.30   |
| Metanol                          | 61.67 | 70.65  | C5-C12 na                            | 14.42 | 6.19   |
| Etanol                           | 31.76 | 25.34  | C5-C12 ar                            | 0.13  | 0.04   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   | C13+                                 | 0.05  | 0.01   |
| n-propanol                       | 6.57  | 4.01   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos (%)</i>               |      | <i>Selectividades (%)</i>             |       |
|-------------------------|------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|-------|
| CO                      | 5.45 | CO <sub>2</sub>                       | 0.76 | CO <sub>2</sub>                       | 13.97 |
| H <sub>2</sub>          | 9.97 | Alcoholes                             | 0.12 | Alcoholes                             | 2.22  |
|                         |      | CH <sub>4</sub>                       | 0.97 | CH <sub>4</sub>                       | 17.88 |
|                         |      | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 1.36 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 24.85 |
|                         |      | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.55 | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 28.39 |
|                         |      | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 0.69 | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 12.69 |





**TABLA 5.2.**  
*Primer diseño factorial*

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 0.75% Mn, 5.00% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

Corriente alimento:

Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1EXPERIMENTO

E-7

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                  | %peso | %moles |
|------------------|-------|--------|
| CO               | 88.91 | 49.52  |
| H <sub>2</sub>   | 6.13  | 47.42  |
| H <sub>2</sub> O | 2.03  | 1.76   |
| CO <sub>2</sub>  | 0.89  | 0.31   |
| Alcoholes        | 0.08  | 0.04   |
| Hidrocarburos    | 1.96  | 0.95   |

Distribución de alcoholes

|            | %peso | %moles |
|------------|-------|--------|
| Metanol    | 62.85 | 71.45  |
| Etanol     | 32.84 | 25.91  |
| i-propanol | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol | 4.31  | 2.64   |

Distribución de hidrocarburos

|           | %peso | %moles |
|-----------|-------|--------|
| Metano    | 22.18 | 44.55  |
| Etileno   | 3.19  | 3.66   |
| Etano     | 11.72 | 12.56  |
| Propileno | 15.24 | 11.67  |
| Propano   | 13.11 | 9.58   |
| Butenos   | 8.70  | 4.99   |
| Butanos   | 12.43 | 6.89   |
| C5-C12 na | 13.43 | 6.10   |
| C5-C12 ar | 0.00  | 0.00   |
| C13+      | 0.00  | 0.00   |

PARAMETROS DE REACCION

| <b>Conversiones (%)</b> |      | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 4.69 | CO2                    | 0.61 | CO2                      | 12.94 |
| H2                      | 8.76 | Alcoholes              | 0.09 | Alcoholes                | 1.94  |
|                         |      | CH4                    | 0.81 | CH4                      | 17.34 |
|                         |      | Olef. C2-C4            | 1.14 | Olef. C2-C4              | 24.25 |
|                         |      | Paraf.C2-C4            | 1.49 | Paraf.C2-C4              | 31.68 |
|                         |      | Hidroc. C5+            | 0.55 | Hidroc. C5+              | 11.85 |





**TABLA 5.3.**  
*Diseño factorial ampliado*

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 0.23% Mn, 8.00% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-10</b> |
|--------------------|-------------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 88.57 | 47.08  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 6.06  | 49.52  | Metano                               | 24.42 | 47.15  |
| H2O                              | 2.26  | 1.97   | Etileno                              | 2.94  | 3.24   |
| CO2                              | 0.88  | 0.31   | Etano                                | 14.38 | 14.81  |
| Alcoholes                        | 0.08  | 0.03   | Propileno                            | 13.21 | 9.73   |
| Hidrocarburos                    | 2.15  | 1.09   | Propano                              | 12.83 | 9.02   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 8.84  | 4.88   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 10.11 | 5.39   |
| Metanol                          | 58.42 | 67.59  | C5-C12 na                            | 13.27 | 5.78   |
| Etanol                           | 36.36 | 29.22  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol                       | 5.22  | 3.19   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos(%)</i> |      | <i>Selectividades(%)</i> |       |
|-------------------------|------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 5.06 | CO2                    | 0.60 | CO2                      | 11.86 |
| H2                      | 9.76 | Alcoholes              | 0.09 | Alcoholes                | 1.70  |
|                         |      | CH4                    | 0.98 | CH4                      | 19.46 |
|                         |      | Olef. C2-C4            | 1.15 | Olef. C2-C4              | 22.77 |
|                         |      | Paraf.C2-C4            | 1.64 | Paraf.C2-C4              | 32.29 |
|                         |      | Hidroc. C5+            | 0.60 | Hidroc. C5+              | 11.92 |



**TABLA 5.3.**  
*Diseño factorial ampliado*

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2.00% Mn, 3.76% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-12</b> |
|--------------------|-------------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 89.56 | 49.62  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 6.20  | 47.74  | Metano                               | 23.66 | 46.48  |
| H2O                              | 1.77  | 1.53   | Etileno                              | 3.38  | 3.79   |
| CO2                              | 0.71  | 0.25   | Etano                                | 12.84 | 13.47  |
| Alcoholes                        | 0.06  | 0.02   | Propileno                            | 12.96 | 9.71   |
| Hidrocarburos                    | 1.70  | 0.84   | Propano                              | 12.36 | 8.84   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 8.86  | 4.97   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 12.60 | 6.83   |
| Metanol                          | 62.71 | 71.46  | C5-C12 na                            | 13.34 | 5.91   |
| Etanol                           | 31.99 | 25.34  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol                       | 5.30  | 3.20   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos (%)</i> |      | <i>Selectividades (%)</i> |       |
|-------------------------|------|-------------------------|------|---------------------------|-------|
| CO                      | 4.00 | CO2                     | 0.49 | CO2                       | 12.15 |
| H2                      | 7.63 | Alcoholes               | 0.07 | Alcoholes                 | 1.63  |
|                         |      | CH4                     | 0.75 | CH4                       | 18.78 |
|                         |      | Olef. C2-C4             | 0.91 | Olef. C2-C4               | 22.87 |
|                         |      | Paraf. C2-C4            | 1.30 | Paraf. C2-C4              | 32.63 |
|                         |      | Hidroc. C5+             | 0.48 | Hidroc. C5+               | 11.94 |

3. Resultados

TABLA 5.3.

Diseño factorial ampliado

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2.00% Mn, 12.24% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=260°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

Corriente alimento:

Velocidad espacial, WHSV=2 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

**EXPERIMENTO**

E-13

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|               | %peso | %moles |
|---------------|-------|--------|
| CO            | 86.53 | 49.15  |
| I2            | 5.87  | 46.30  |
| I2O           | 2.94  | 2.60   |
| CO2           | 1.60  | 0.58   |
| Alcoholes     | 0.17  | 0.06   |
| Hidrocarburos | 2.89  | 1.31   |

**Distribución de alcoholes**

|            | %peso | %moles |
|------------|-------|--------|
| Metanol    | 38.63 | 48.65  |
| Etanol     | 49.54 | 43.45  |
| n-propanol | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol | 11.83 | 7.90   |

**Distribución de hidrocarburos**

|           | %peso | %moles |
|-----------|-------|--------|
| Metano    | 18.07 | 39.73  |
| Etileno   | 3.84  | 4.83   |
| Etano     | 12.15 | 14.26  |
| Propileno | 15.54 | 13.02  |
| Propano   | 9.53  | 7.63   |
| Butenos   | 9.73  | 6.11   |
| Butanos   | 11.07 | 6.72   |
| C5-C12 na | 16.00 | 6.82   |
| C5-C12 ar | 0.80  | 0.22   |
| C13+      | 3.27  | 0.66   |

**PARAMETROS DE REACCION**

**Conversiones (%)**

|    |       |
|----|-------|
| CO | 7.24  |
| I2 | 12.59 |

**Rendimientos(%)**

|             |      |
|-------------|------|
| CO2         | 1.09 |
| Alcoholes   | 0.20 |
| CH4         | 0.98 |
| Olef. C2-C4 | 1.80 |
| Paraf.C2-C4 | 1.93 |
| Hidroc. C5+ | 1.24 |

**Selectividades(%)**

|             |       |
|-------------|-------|
| CO2         | 15.05 |
| Alcoholes   | 2.72  |
| CH4         | 13.53 |
| Olef. C2-C4 | 24.92 |
| Paraf.C2-C4 | 26.64 |
| Hidroc. C5+ | 17.14 |

TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5                      Composición: 2.38% Mn, 9.60% Fe  
Condiciones de reacción: Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

**EXPERIMENTO**

E-14

Tiempo (horas):

1

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                  | %peso | %moles |
|------------------|-------|--------|
| CO               | 72.00 | 44.53  |
| H <sub>2</sub>   | 5.18  | 44.54  |
| H <sub>2</sub> O | 2.54  | 2.44   |
| CO <sub>2</sub>  | 13.58 | 5.34   |
| Alcoholes        | 0.03  | 0.01   |
| Hidrocarburos    | 6.67  | 3.14   |

**Distribución de alcoholes**

|            | %peso | %moles |
|------------|-------|--------|
| Metanol    | 38.63 | 48.65  |
| Etanol     | 49.54 | 43.45  |
| i-propanol | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol | 11.83 | 7.90   |

**Distribución de hidrocarburos**

|                                    | %peso | %moles |
|------------------------------------|-------|--------|
| Metano                             | 18.32 | 42.13  |
| Etileno                            | 0.01  | 0.01   |
| Etano                              | 3.63  | 4.46   |
| Propileno                          | 0.32  | 0.28   |
| Propano                            | 24.72 | 20.69  |
| Butenos                            | 0.41  | 0.27   |
| Butanos                            | 41.99 | 26.66  |
| C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> na | 10.60 | 5.50   |
| C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> ar | 0.00  | 0.00   |
| C <sub>13</sub> +                  | 0.00  | 0.00   |

**PARAMETROS DE REACCION**

**Conversiones (%)**

|                |       |
|----------------|-------|
| CO             | 22.82 |
| H <sub>2</sub> | 22.77 |

**Rendimientos(%)**

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| CO <sub>2</sub>                       | 9.26 |
| Alcoholes                             | 0.03 |
| CH <sub>4</sub>                       | 2.29 |
| Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 0.11 |
| Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 9.64 |
| Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 1.49 |

**Selectividades(%)**

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| CO <sub>2</sub>                       | 40.60 |
| Alcoholes                             | 0.15  |
| CH <sub>4</sub>                       | 10.02 |
| Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 0.46  |
| Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 42.23 |
| Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 6.54  |



**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5**

**Composición: 2.38% Mn, 9.60% Fe**

**Condiciones de reacción:** Temperatura,  $T=280^{\circ}\text{C}$

Presión,  $P=21 \text{ Kg/cm}^2$

**Corriente alimento:** Velocidad espacial,  $WHSV=1 \text{ h}^{-1}$

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |      |                 |   |
|--------------------|------|-----------------|---|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-15 | Tiempo (horas): | 2 |
|--------------------|------|-----------------|---|

### COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 74.97 | 45.69  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 5.25  | 44.46  | Metano                               | 19.11 | 43.80  |
| H2O                              | 3.06  | 2.90   | Etileno                              | 0.01  | 0.01   |
| CO2                              | 10.59 | 4.11   | Etano                                | 4.04  | 4.94   |
| Alcoholes                        | 0.03  | 0.01   | Propileno                            | 0.53  | 0.46   |
| Hidrocarburos                    | 6.10  | 2.83   | Propano                              | 23.15 | 19.30  |
|                                  |       |        | Butenos                              | 0.82  | 0.53   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butanos                              | 33.88 | 21.42  |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 na                            | 18.46 | 9.54   |
| Metanol                          | 46.00 | 56.15  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| Etanol                           | 40.00 | 34.62  | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 2.67  | 1.54   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 11.33 | 7.69   |                                      |       |        |

### PARAMETROS DE REACCION

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 19.63 | CO2                    | 7.23 | CO2                      | 36.81 |
| H2                      | 21.75 | Alcoholes              | 0.03 | Alcoholes                | 0.18  |
|                         |       | CH4                    | 2.18 | CH4                      | 11.10 |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 0.18 | Olef. C2-C4              | 0.90  |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 7.64 | Paraf.C2-C4              | 38.91 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 2.37 | Hidroc. C5+              | 12.10 |

## ST. KENNETH CATHOLIC

**Composición: 2.38% Mn, 9.60% Fe**

Presión,  $P=21 \text{ Kg/cm}^2$

Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>

**Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1**

| <u>PARAMETROS DE REACCION</u> |       |                                      |      |                                      |       |
|-------------------------------|-------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| <i>Conversiones (%)</i>       |       | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
| CO                            | 19.25 | CO <sub>2</sub>                      | 6.72 | CO <sub>2</sub>                      | 34.88 |
| H <sub>2</sub>                | 22.36 | Alcoholes                            | 0.03 | Alcoholes                            | 0.18  |
|                               |       | CH <sub>4</sub>                      | 2.12 | CH <sub>4</sub>                      | 11.01 |
|                               |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 0.27 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.41  |
|                               |       | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 7.37 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 38.28 |
|                               |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 2.74 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 14.24 |

TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |      |                 |   |
|--------------------|------|-----------------|---|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-17 | Tiempo (horas): | 4 |
|--------------------|------|-----------------|---|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 76.03 | 46.40  |                                      | %peso | %moles |
| H <sub>2</sub>                   | 5.13  | 43.49  | Metano                               | 18.51 | 42.22  |
| H <sub>2</sub> O                 | 4.13  | 3.92   | Etileno                              | 1.03  | 1.35   |
| CO <sub>2</sub>                  | 8.39  | 3.26   | Etano                                | 7.26  | 8.82   |
| Alcoholes                        | 0.07  | 0.03   | Propileno                            | 1.96  | 1.70   |
| Hidrocarburos                    | 6.22  | 2.90   | Propano                              | 18.73 | 15.54  |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 2.86  | 1.87   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 25.74 | 16.21  |
| Metanol                          | 47.45 | 58.18  | C5-C12 na                            | 23.91 | 12.29  |
| Etanol                           | 38.01 | 32.39  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 3.57  | 2.20   | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| n-propanol                       | 10.97 | 7.23   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
|-------------------------|-------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| CO                      | 18.47 | CO <sub>2</sub>                      | 5.72 | CO <sub>2</sub>                      | 30.99 |
| H <sub>2</sub>          | 23.54 | Alcoholes                            | 0.08 | Alcoholes                            | 0.46  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                      | 2.16 | CH <sub>4</sub>                      | 11.67 |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 0.78 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 4.22  |
|                         |       | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 6.59 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 35.67 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 3.14 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 16.99 |

TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |          |
|--------------------|-------------|------------------------|----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-18</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>5</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 76.28 | 46.40  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 5.15  | 43.58  | Metano                               | 17.35 | 39.63  |
| H2O                              | 4.20  | 3.97   | Etileno                              | 2.00  | 2.61   |
| CO2                              | 8.13  | 3.15   | Etano                                | 8.53  | 10.39  |
| Alcoholes                        | 0.07  | 0.03   | Propileno                            | 4.88  | 4.24   |
| Hidrocarburos                    | 6.17  | 2.87   | Propano                              | 16.47 | 13.69  |
|                                  |       |        | Butenos                              | 6.98  | 4.56   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butanos                              | 20.14 | 12.70  |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 na                            | 23.65 | 12.18  |
| Metanol                          | 47.46 | 58.04  | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
| Etanol                           | 38.07 | 32.49  | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| i-propanol                       | 3.55  | 2.21   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 10.92 | 7.26   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos(%)</i> |      | <i>Selectividades(%)</i> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 18.23 | CO2                    | 5.55 | CO2                      | 30.42 |
| H2                      | 23.17 | Alcoholes              | 0.08 | Alcoholes                | 0.46  |
|                         |       | CH4                    | 2.00 | CH4                      | 10.98 |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 1.83 | Olef. C2-C4              | 10.04 |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 5.69 | Paraf.C2-C4              | 31.22 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 3.08 | Hidroc. C5+              | 16.88 |

TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |      |                 |   |
|--------------------|------|-----------------|---|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-19 | Tiempo (horas): | 6 |
|--------------------|------|-----------------|---|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles |                                      | %peso | %moles |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 76.55 | 46.63  | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
| H <sub>2</sub>                   | 5.10  | 43.13  | Metano                               | 16.58 | 37.65  |
| H <sub>2</sub> O                 | 4.69  | 4.44   | Etileno                              | 2.76  | 3.58   |
| CO <sub>2</sub>                  | 7.31  | 2.83   | Etano                                | 9.50  | 11.50  |
| Alcoholes                        | 0.07  | 0.03   | Propileno                            | 8.88  | 7.69   |
| Hidrocarburos                    | 6.28  | 2.94   | Propano                              | 14.79 | 12.21  |
|                                  |       |        | Butenos                              | 9.01  | 5.84   |
|                                  |       |        | Butanos                              | 15.93 | 9.99   |
|                                  |       |        | C5-C12 na                            | 22.55 | 11.54  |
|                                  |       |        | C5-C12 ar                            | 0.00  | 0.00   |
|                                  |       |        | C13+                                 | 0.00  | 0.00   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        |                                      |       |        |
|                                  | %peso | %moles |                                      |       |        |
| Metanol                          | 47.48 | 58.12  |                                      |       |        |
| Etanol                           | 38.13 | 32.47  |                                      |       |        |
| i-propanol                       | 3.53  | 2.27   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 10.86 | 7.14   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos (%)</i>               |      | <i>Selectividades (%)</i>             |       |
|-------------------------|-------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|-------|
| CO                      | 17.94 | CO <sub>2</sub>                       | 4.99 | CO <sub>2</sub>                       | 27.79 |
| H <sub>2</sub>          | 24.06 | Alcoholes                             | 0.08 | Alcoholes                             | 0.47  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                       | 1.95 | CH <sub>4</sub>                       | 10.87 |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 2.77 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 15.47 |
|                         |       | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 5.16 | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 28.74 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 2.99 | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 16.66 |





**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5

**Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe

**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-22</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>12</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | <b>Distribución de hidrocarburos</b> | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| CO                               | 76.67        | 46.71         |                                      |              |               |
| H2                               | 5.09         | 43.07         | Metano                               | 14.19        | 34.60         |
| H2O                              | 5.06         | 4.79          | Etileno                              | 3.27         | 4.56          |
| CO2                              | 6.75         | 2.62          | Etano                                | 10.18        | 13.25         |
| Alcoholes                        | 0.06         | 0.03          | Propileno                            | 12.16        | 11.31         |
| Hidrocarburos                    | 6.37         | 2.78          | Propano                              | 9.05         | 8.02          |
|                                  |              |               | Butenos                              | 8.88         | 6.19          |
|                                  |              |               | Butanos                              | 11.19        | 7.53          |
|                                  |              |               | C5-C12 na                            | 29.30        | 14.06         |
|                                  |              |               | C5-C12 ar                            | 0.77         | 0.27          |
|                                  |              |               | C13+                                 | 1.01         | 0.21          |
| <b>Distribución de alcoholes</b> |              |               |                                      |              |               |
|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |                                      |              |               |
| Metanol                          | 50.63        | 60.39         |                                      |              |               |
| Etanol                           | 40.62        | 33.73         |                                      |              |               |
| i-propanol                       | 5.31         | 3.53          |                                      |              |               |
| n-propanol                       | 3.44         | 2.35          |                                      |              |               |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 17.81 | CO2                    | 4.61 | CO2                      | 25.86 |
| H2                      | 24.18 | Alcoholes              | 0.07 | Alcoholes                | 0.37  |
|                         |       | CH4                    | 1.69 | CH4                      | 9.49  |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 3.31 | Olef. C2-C4              | 18.60 |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 3.94 | Paraf.C2-C4              | 22.14 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 4.19 | Hidroc. C5+              | 23.54 |



TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |      |                    |
|--------------------|------|--------------------|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-23 | Tiempo (horas): 15 |
|--------------------|------|--------------------|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles |                                      | %peso | %moles |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 77.26 | 46.89  | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
| H <sub>2</sub>                   | 5.13  | 43.25  | Metano                               | 14.16 | 34.62  |
| H <sub>2</sub> O                 | 4.95  | 4.67   | Etileno                              | 3.01  | 4.21   |
| CO <sub>2</sub>                  | 6.43  | 2.49   | Etano                                | 10.19 | 13.30  |
| Alcoholes                        | 0.06  | 0.03   | Propileno                            | 12.57 | 11.72  |
| Hidrocarburos                    | 6.17  | 2.67   | Propano                              | 8.93  | 7.95   |
|                                  |       |        | Butenos                              | 8.77  | 6.13   |
|                                  |       |        | Butanos                              | 10.68 | 7.21   |
|                                  |       |        | C5-C12 na                            | 29.85 | 14.35  |
|                                  |       |        | C5-C12 ar                            | 0.80  | 0.29   |
|                                  |       |        | C13+                                 | 1.04  | 0.22   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        |                                      |       |        |
|                                  | %peso | %moles |                                      |       |        |
| Metanol                          | 50.60 | 60.46  |                                      |       |        |
| Etanol                           | 40.36 | 33.84  |                                      |       |        |
| i-propanol                       | 5.42  | 3.42   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 3.62  | 2.28   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
|-------------------------|-------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| CO                      | 17.18 | CO <sub>2</sub>                      | 4.39 | CO <sub>2</sub>                      | 25.55 |
| H <sub>2</sub>          | 23.51 | Alcoholes                            | 0.07 | Alcoholes                            | 0.39  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                      | 1.63 | CH <sub>4</sub>                      | 9.51  |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 3.21 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 18.70 |
|                         |       | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 3.74 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 21.77 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 4.14 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 24.08 |

**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5

**Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe

**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-24</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>20</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | <b>Distribución de hidrocarburos</b> |              |               |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| CO                               | 78.00        | 47.12         |                                      | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |
| H <sub>2</sub>                   | 5.17         | 43.42         | Metano                               | 14.04        | 34.35         |
| H <sub>2</sub> O                 | 4.89         | 4.59          | Etileno                              | 3.02         | 4.23          |
| CO <sub>2</sub>                  | 5.94         | 2.28          | Etano                                | 10.16        | 13.27         |
| Alcoholes                        | 0.06         | 0.03          | Propileno                            | 13.02        | 12.14         |
| Hidrocarburos                    | 5.94         | 2.56          | Propano                              | 8.95         | 7.96          |
| <b>Distribución de alcoholes</b> |              |               | Butenos                              | 8.88         | 6.21          |
|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | Butanos                              | 10.67        | 7.21          |
| Metanol                          | 50.72        | 60.66         | C5-C12 na                            | 29.34        | 14.11         |
| Etanol                           | 40.63        | 33.82         | C5-C12 ar                            | 0.84         | 0.29          |
| i-propanol                       | 5.19         | 3.31          | C13+                                 | 1.08         | 0.23          |
| n-propanol                       | 3.46         | 2.21          |                                      |              |               |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 16.39 | CO <sub>2</sub>        | 4.05 | CO <sub>2</sub>          | 24.72 |
| H <sub>2</sub>          | 22.85 | Alcoholes              | 0.07 | Alcoholes                | 0.41  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>        | 1.56 | CH <sub>4</sub>          | 9.53  |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 3.17 | Olef. C2-C4              | 19.35 |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 3.60 | Paraf.C2-C4              | 21.98 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 3.94 | Hidroc. C5+              | 24.01 |

TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-25</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>25</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |             |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------------|
| CO                               | 78.41 | 47.27  |                                      |             |
| H <sub>2</sub>                   | 5.19  | 43.45  | Metano                               | 13.75 33.99 |
| H <sub>2</sub> O                 | 4.93  | 4.62   | Etileno                              | 2.95 4.16   |
| CO <sub>2</sub>                  | 5.56  | 2.14   | Etano                                | 9.99 13.17  |
| Alcoholes                        | 0.06  | 0.03   | Propileno                            | 12.96 12.22 |
| Hidrocarburos                    | 5.85  | 2.49   | Propano                              | 8.82 7.93   |
|                                  |       |        | Butenos                              | 8.68 6.14   |
|                                  |       |        | Butanos                              | 10.42 7.11  |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | C5-C12 na                            | 30.48 14.75 |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 ar                            | 0.85 0.29   |
| Metanol                          | 50.42 | 60.65  | C13+                                 | 1.10 0.24   |
| Etanol                           | 40.62 | 33.94  |                                      |             |
| i-propanol                       | 5.32  | 3.25   |                                      |             |
| n-propanol                       | 3.64  | 2.16   |                                      |             |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos (%)</i>               |      | <i>Selectividades (%)</i>             |       |
|-------------------------|-------|---------------------------------------|------|---------------------------------------|-------|
| CO                      | 15.95 | CO <sub>2</sub>                       | 3.80 | CO <sub>2</sub>                       | 23.80 |
| H <sub>2</sub>          | 22.64 | Alcoholes                             | 0.07 | Alcoholes                             | 0.42  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                       | 1.50 | CH <sub>4</sub>                       | 9.44  |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 3.08 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 19.31 |
|                         |       | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 3.48 | Paraf. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 21.83 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 4.02 | Hidroc. C <sub>5</sub> +              | 25.20 |

**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5

**Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe

**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>

**Corriente alimento:**

Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>

Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-26</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>30</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |                                      | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| CO                               | 78.85        | 47.44         | <b>Distribución de hidrocarburos</b> |              |               |
| H2                               | 5.20         | 43.46         | Metano                               | 13.47        | 33.56         |
| H2O                              | 4.99         | 4.67          | Etileno                              | 2.91         | 4.14          |
| CO2                              | 5.14         | 1.97          | Etano                                | 9.87         | 13.12         |
| Alcoholes                        | 0.06         | 0.03          | Propileno                            | 12.85        | 12.20         |
| Hidrocarburos                    | 5.76         | 2.43          | Propano                              | 8.76         | 7.94          |
| <b>Distribución de alcoholes</b> |              |               | Butenos                              | 8.65         | 6.16          |
|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | Butanos                              | 10.25        | 7.05          |
| Metanol                          | 50.55        | 60.64         | C5-C12 na                            | 31.27        | 15.27         |
| Etanol                           | 40.71        | 33.68         | C5-C12 ar                            | 0.85         | 0.32          |
| i-propanol                       | 5.19         | 3.55          | C13+                                 | 1.12         | 0.24          |
| n-propanol                       | 3.55         | 2.13          |                                      |              |               |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 15.48 | CO2                    | 3.51 | CO2                      | 22.68 |
| H2                      | 22.47 | Alcoholes              | 0.07 | Alcoholes                | 0.43  |
|                         |       | CH4                    | 1.45 | CH4                      | 9.38  |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 3.01 | Olef. C2-C4              | 19.43 |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 3.38 | Paraf.C2-C4              | 21.87 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 4.06 | Hidroc. C5+              | 26.21 |

**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

Catalizador: Mn/Fe/HZSM-5

Composición: 2.38% Mn, 9.60% Fe

Condiciones de reacción: Temperatura, T=280°C

Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>Corriente alimento: Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-27</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>35</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | <b>Distribución de hidrocarburos</b> | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| CO                               | 79.31        | 47.61         |                                      |              |               |
| H <sub>2</sub>                   | 5.22         | 43.50         | Metano                               | 13.19        | 33.20         |
| H <sub>2</sub> O                 | 5.05         | 4.72          | Etileno                              | 2.88         | 4.15          |
| CO <sub>2</sub>                  | 4.70         | 1.79          | Etano                                | 9.67         | 13.00         |
| Alcoholes                        | 0.06         | 0.03          | Propileno                            | 12.96        | 12.44         |
| Hidrocarburos                    | 5.66         | 2.35          | Propano                              | 8.63         | 7.91          |
|                                  |              |               | Butenos                              | 8.69         | 6.25          |
|                                  |              |               | Butanos                              | 8.62         | 5.99          |
|                                  |              |               | C5-C12 na                            | 33.34        | 16.48         |
|                                  |              |               | C5-C12 ar                            | 0.88         | 0.33          |
|                                  |              |               | C13+                                 | 1.14         | 0.25          |
| <b>Distribución de alcoholes</b> |              |               |                                      |              |               |
|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |                                      |              |               |
| Metanol                          | 50.66        | 60.55         |                                      |              |               |
| Etanol                           | 40.58        | 33.56         |                                      |              |               |
| i-propanol                       | 5.31         | 3.47          |                                      |              |               |
| n-propanol                       | 3.45         | 2.42          |                                      |              |               |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b>               |      | <b>Selectividades(%)</b>             |       |
|-------------------------|-------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| CO                      | 14.98 | CO <sub>2</sub>                      | 3.20 | CO <sub>2</sub>                      | 21.40 |
| H <sub>2</sub>          | 22.23 | Alcoholes                            | 0.07 | Alcoholes                            | 0.44  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                      | 1.40 | CH <sub>4</sub>                      | 9.33  |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 2.97 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 19.84 |
|                         |       | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 3.10 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 20.69 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 4.24 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 28.30 |



**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |             |                        |           |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|
| <b>EXPERIMENTO</b> | <b>E-29</b> | <b>Tiempo (horas):</b> | <b>50</b> |
|--------------------|-------------|------------------------|-----------|

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | <b>Distribución de hidrocarburos</b> |              |               |
|----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------------|--------------|---------------|
| CO                               | 80.80        | 47.90         |                                      | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> |
| H2                               | 5.37         | 44.23         | Metano                               | 14.66        | 36.03         |
| H2O                              | 4.46         | 4.11          | Etileno                              | 2.82         | 3.96          |
| CO2                              | 4.26         | 1.61          | Etano                                | 10.17        | 13.34         |
| Alcoholes                        | 0.06         | 0.03          | Propileno                            | 11.74        | 11.00         |
| Hidrocarburos                    | 5.05         | 2.12          | Propano                              | 8.76         | 7.83          |
|                                  |              |               | Butenos                              | 8.09         | 5.69          |
| <b>Distribución de alcoholes</b> |              |               | Butanos                              | 10.26        | 6.96          |
|                                  | <b>%peso</b> | <b>%moles</b> | C5-C12 na                            | 31.55        | 14.63         |
| Metanol                          | 50.73        | 60.70         | C5-C12 ar                            | 1.02         | 0.36          |
| Etanol                           | 40.49        | 33.55         | C13+                                 | 0.93         | 0.20          |
| i-propanol                       | 5.37         | 3.51          |                                      |              |               |
| n-propanol                       | 3.41         | 2.24          |                                      |              |               |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <b>Conversiones (%)</b> |       | <b>Rendimientos(%)</b> |      | <b>Selectividades(%)</b> |       |
|-------------------------|-------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 13.38 | CO2                    | 2.91 | CO2                      | 21.75 |
| H2                      | 19.96 | Alcoholes              | 0.07 | Alcoholes                | 0.48  |
|                         |       | CH4                    | 1.38 | CH4                      | 10.34 |
|                         |       | Olef. C2-C4            | 2.44 | Olef. C2-C4              | 18.27 |
|                         |       | Paraf.C2-C4            | 3.00 | Paraf.C2-C4              | 22.39 |
|                         |       | Hidroc. C5+            | 3.58 | Hidroc. C5+              | 26.77 |





TABLA 5.4.  
Estudio de Desactivación

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

EXPERIMENTO      E-31

Tiempo (horas):      70

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 83.53 | 48.48  |                                      | %peso | %moles |
| H <sub>2</sub>                   | 5.62  | 45.32  | Metano                               | 15.86 | 37.91  |
| H <sub>2</sub> O                 | 3.69  | 3.33   | Etileno                              | 2.43  | 3.32   |
| CO <sub>2</sub>                  | 3.08  | 1.14   | Etano                                | 10.75 | 13.70  |
| Alcoholes                        | 0.02  | 0.01   | Propileno                            | 7.80  | 7.11   |
| Hidrocarburos                    | 4.06  | 1.72   | Propano                              | 10.23 | 8.90   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butenos                              | 7.70  | 5.27   |
|                                  | %peso | %moles | Butanos                              | 11.23 | 7.41   |
| Metanol                          | 57.14 | 66.03  | C5-C12 na                            | 33.35 | 16.18  |
| Etanol                           | 37.44 | 30.13  | C5-C12 ar                            | 0.36  | 0.14   |
| i-propanol                       | 1.97  | 1.28   | C13+                                 | 0.29  | 0.06   |
| n-propanol                       | 3.45  | 2.56   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos(%)</i>               |      | <i>Selectividades(%)</i>             |       |
|-------------------------|-------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|-------|
| CO                      | 10.46 | CO <sub>2</sub>                      | 2.10 | CO <sub>2</sub>                      | 20.09 |
| H <sub>2</sub>          | 16.31 | Alcoholes                            | 0.03 | Alcoholes                            | 0.23  |
|                         |       | CH <sub>4</sub>                      | 1.20 | CH <sub>4</sub>                      | 11.51 |
|                         |       | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.56 | Olef. C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 14.88 |
|                         |       | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 2.66 | Paraf.C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 25.42 |
|                         |       | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 2.91 | Hidroc. C <sub>5</sub> +             | 27.87 |





**TABLA 5.4.**  
**Estudio de Desactivación**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 2.38% Mn, 9.60% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

|                    |      |                 |     |
|--------------------|------|-----------------|-----|
| <u>EXPERIMENTO</u> | E-34 | Tiempo (horas): | 100 |
|--------------------|------|-----------------|-----|

COMPOSICION DEL EFLUENTE

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 86.40 | 49.00  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 5.91  | 46.60  | Metano                               | 18.68 | 41.28  |
| H2O                              | 2.63  | 2.31   | Etileno                              | 2.03  | 2.57   |
| CO2                              | 2.15  | 0.78   | Etano                                | 12.82 | 15.11  |
| Alcoholes                        | 0.02  | 0.01   | Propileno                            | 5.57  | 4.70   |
| Hidrocarburos                    | 2.89  | 1.30   | Propano                              | 14.75 | 11.86  |
|                                  |       |        | Butenos                              | 6.50  | 4.11   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butanos                              | 15.43 | 9.41   |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 na                            | 23.38 | 10.73  |
| Metanol                          | 57.09 | 66.33  | C5-C12 ar                            | 0.48  | 0.16   |
| Etanol                           | 37.16 | 30.10  | C13+                                 | 0.36  | 0.07   |
| i-propanol                       | 1.92  | 1.53   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 3.83  | 2.04   |                                      |       |        |

PARAMETROS DE REACCION

| <i>Conversiones (%)</i> |       | <i>Rendimientos (%)</i> |      | <i>Selectividades (%)</i> |       |
|-------------------------|-------|-------------------------|------|---------------------------|-------|
| CO                      | 7.38  | CO2                     | 1.47 | CO2                       | 19.91 |
| H2                      | 11.99 | Alcoholes               | 0.02 | Alcoholes                 | 0.33  |
|                         |       | CH4                     | 1.01 | CH4                       | 13.67 |
|                         |       | Olef. C2-C4             | 0.87 | Olef. C2-C4               | 11.81 |
|                         |       | Paraf. C2-C4            | 2.53 | Paraf. C2-C4              | 34.26 |
|                         |       | Hidroc. C5+             | 1.48 | Hidroc. C5+               | 20.02 |



**TABLA 5.5.**  
**Experimentos Adicionales**

**Catalizador:** Mn/Fe/HZSM-5                      **Composición:** 0.00% Mn, 8.00% Fe  
**Condiciones de reacción:** Temperatura, T=280°C  
Presión, P=21 Kg/cm<sup>2</sup>  
**Corriente alimento:** Velocidad espacial, WHSV=1 h<sup>-1</sup>  
Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada=1

**EXPERIMENTO E-36**

**COMPOSICION DEL EFLUENTE**

|                                  | %peso | %moles | <i>Distribución de hidrocarburos</i> |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------------------|-------|--------|
| CO                               | 89.49 | 49.71  |                                      | %peso | %moles |
| H2                               | 6.15  | 47.44  | Metano                               | 23.69 | 48.58  |
| H2O                              | 2.13  | 1.84   | Etileno                              | 2.96  | 3.47   |
| CO2                              | 0.34  | 0.12   | Etano                                | 12.42 | 13.59  |
| Alcoholes                        | 0.02  | 0.01   | Propileno                            | 10.87 | 8.49   |
| Hidrocarburos                    | 1.87  | 0.88   | Propano                              | 12.57 | 9.38   |
|                                  |       |        | Butenos                              | 5.59  | 3.28   |
| <i>Distribución de alcoholes</i> |       |        | Butanos                              | 11.14 | 6.31   |
|                                  | %peso | %moles | C5-C12 na                            | 12.76 | 4.90   |
| Metanol                          | 67.54 | 75.54  | C5-C12 ar                            | 6.44  | 1.71   |
| Etanol                           | 28.88 | 22.30  | C13+                                 | 1.56  | 0.29   |
| i-propanol                       | 0.00  | 0.00   |                                      |       |        |
| n-propanol                       | 3.58  | 2.16   |                                      |       |        |

**PARAMETROS DE REACCION**

| <i>Conversiones (%)</i> |      | <i>Rendimientos(%)</i> |      | <i>Selectividades(%)</i> |       |
|-------------------------|------|------------------------|------|--------------------------|-------|
| CO                      | 4.07 | CO2                    | 0.23 | CO2                      | 5.77  |
| H2                      | 8.53 | Alcoholes              | 0.02 | Alcoholes                | 0.48  |
|                         |      | CH4                    | 0.83 | CH4                      | 20.36 |
|                         |      | Olef. C2-C4            | 0.78 | Olef. C2-C4              | 19.08 |
|                         |      | Paraf.C2-C4            | 1.37 | Paraf.C2-C4              | 33.75 |
|                         |      | Hidroc. C5+            | 0.84 | Hidroc. C5+              | 20.56 |

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

---

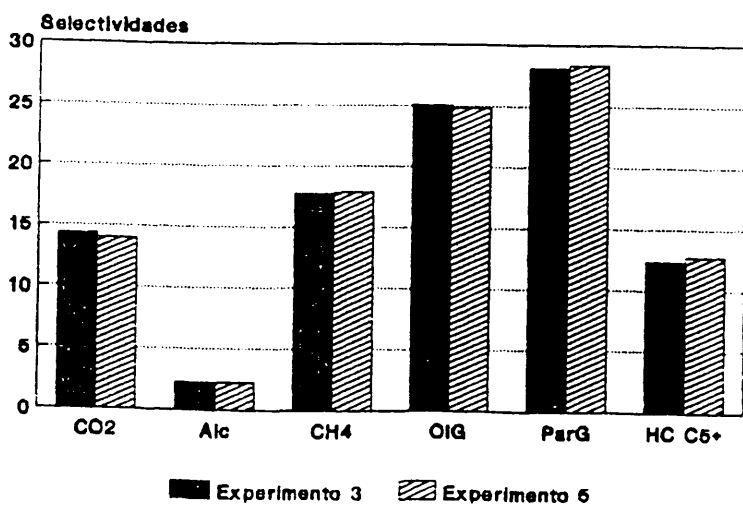
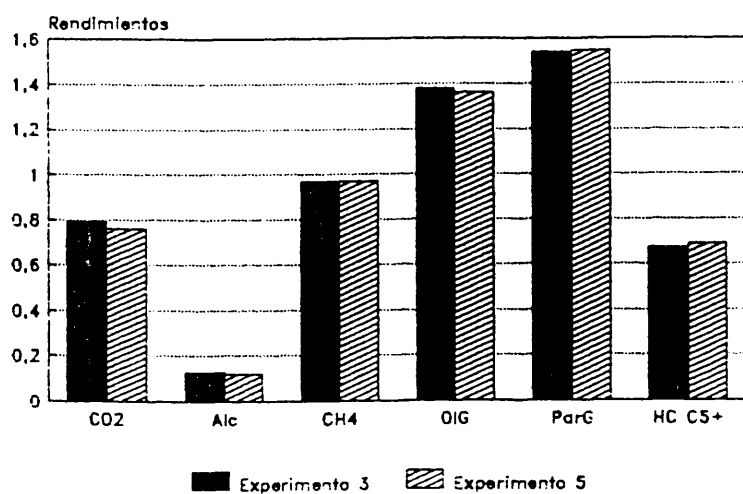
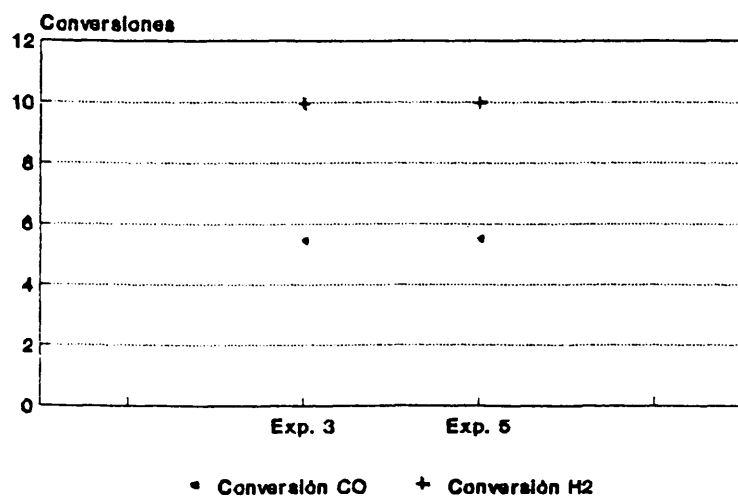
### 6.1.- REPRODUCIBILIDAD

La reproducibilidad de los experimentos y de las técnicas de preparación del catalizador, pudo comprobarse por medio de las replicaciones del punto central del diseño factorial.

En la figura 6.1.1. se han representado los resultados de dos de estas replicaciones. Puede observarse la similitud de los resultados de reacción (rendimientos, selectividades y conversiones), lo que demuestra la fiabilidad del método experimental.



Figura 6.1.1.  
Reproducibilidad del método experimental



## 6.2.- COMPORTAMIENTO CATALITICO DE LOS SISTEMAS Mn/Fe/HZSM. INFLUENCIA DEL CONTENIDO METALICO

Los catalizadores Fe/Mn han sido utilizados con frecuencia como catalizadores de Fischer-Tropsch con elevado rendimiento hacia hidrocarburos  $C_2-C_4$  y baja selectividad hacia metano. Sin embargo, no existe aún una razón comunmente aceptada para explicar la elevada selectividad hacia olefinas de bajo peso molecular de estos catalizadores.

Se han propuesto, entre otras posibles razones, la existencia de uno o varios de los siguientes fenómenos:

a) Comportamiento del Mn como promotor estructural (Yang, 1978) y/o químico (Barrault, 1983; 1985) sobre la superficie del hierro.

b) Estabilización en el catalizador de una estructura de hierro con baja actividad hidrogenante (Maiti, 1985), formación de disoluciones sólidas (Jensen, 1985) o de una fase espinela ( $Fe_2MnO_4$ ) sobre la superficie del catalizador (Maiti, 1983; Venter, 1987; Lochner, 1986).

El comportamiento catálítico del catalizador vendría determinado, en consecuencia, por la relación Mn/Fe, determinando la relación  $Mn/Fe = 0.5$  las zonas de comportamiento del sistema catalítico hierro/manganeso. Así, en los catalizadores con bajo contenido en Mn ( $Mn/Fe < 0.5$ ) aparecen como fases sin reducir el óxido de Fe y la espinela, mientras que en los catalizadores con elevado contenido en Mn ( $Mn/Fe > 0.5$ ) aparecen el óxido de Mn y la espinela. La etapa de reducción supone la transformación de estas especies en mezclas de Fe metálico, MnO y espinela, que en presencia de mezclas  $CO/H_2$  evolucionan hacia carburos de hierro, MnO y restos de espinela sin reducir.

Para algunos autores la fase espinela sería la responsable de la actividad y selectividad de estos catalizadores (Venter, 1985; Jensen, 1985; Hutchings, 1986). Otros estudios más recientes han demostrado, no obstante, que la fase espinela no es activa en la hidrogenación de monóxido de carbono, y que las únicas fases responsables de la elevada selectividad hacia olefinas son los carburos de hierro (Soong, 1991). En este caso, debe evitarse en lo posible la formación de la fase espinela, utilizando relaciones  $Mn/Fe < 0.5$  y reduciendo a temperaturas elevadas ( $400^{\circ}C$ ).

Los autores que han trabajado con el sistema Mn/Fe sugieren que los mejores resultados se obtienen con cantidades reducidas de manganeso. Así, Maiti (1985) demostró que pequeñas cantidades de manganeso favorecen la formación de olefinas, mientras que elevadas concentraciones del mismo favorecen la producción de saturados. Malessa (1988) varió el contenido de manganeso en catalizadores mássicos entre 0 y 80%, encontrando los mejores resultados en los catalizadores con un contenido de Mn entre el 15 y el 20% del peso total del catalizador. Lapidus (1991) trabajó con rangos de composiciones 0-20% Mn/ 0-20% Fe soportados sobre alúmina, con unos resultados que indicaban que los catalizadores más selectivos hacia olefinas tienen una relación Mn:Fe de 1:4.

En la mayor parte de los trabajos anteriores, sin embargo, el catalizador no se encontraba soportado, o lo estaba sobre soportes poco activos o inactivos. En el caso del sistema Mn/Fe/HZSM-5, la zeolita tiene un papel determinante en la distribución de productos, especialmente en el caso de los oxigenados.

Además, debido a la técnica seguida en la preparación de los catalizadores en este trabajo, pueden tenerse en cuenta las siguientes consideraciones adicionales:

i) La preparación de los catalizadores se lleva a cabo por impregnaciones sucesivas con etapas de calcinación intermedias, por lo que la formación de la espinela es poco probable, debido a la estabilidad de los óxidos de hierro y manganeso formados. Esta suposición pudo comprobarse mediante los análisis por difracción de rayos X de los catalizadores preparados, donde las fases identificadas fueron los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en los catalizadores sin reducir, Fe y MnO en los reducidos, y carburos de hierro y MnO en los catalizadores activados (ver apartado 6.3.).

ii) El óxido de MnO no es activo en la síntesis de Fischer-Tropsch, como se comprobó en el experimento 35, con un catalizador Mn/HZSM-5. El catalizador no resultó activo en la hidrogenación de monóxido de carbono, hecho constatado por otros autores (Jensen, 1985b; Lapidus, 1991).

A la vista de lo expuesto anteriormente, es posible que en el catalizador objeto de la presente investigación, el manganeso presente un efecto promotor químico/electrónico, debido al carácter básico del óxido de manganeso. Según esta posibilidad, no solo resultará determinante la relación Mn/Fe, sino también la proporción relativa de éstos respecto a la zeolita utilizada como soporte. El hecho de que el óxido de manganeso presente un carácter básico implica la neutralización de un determinado número de centros ácidos en la superficie del catalizador, lo que implicaría la necesidad de emplear relaciones Mn/Fe reducidas, ya que un contenido excesivo de manganeso podría traducirse en la neutralización de todos los centros ácidos de la zeolita.

Con el fin de determinar la influencia del contenido metálico sobre el comportamiento del catalizador, se prepararon series de catalizadores variando las cantidades de metal y

promotor soportados. No se trata en este estudio de seleccionar una composición óptima del catalizador, ya que ésta dependerá de las condiciones de operación seleccionadas, sino de establecer si el comportamiento del mismo viene determinado por relaciones metal/promotor/soporte fijas.

La selección de las cantidades se realizó utilizando la técnica del diseño de experimentos, con el fin de obtener la mayor información posible sobre el sistema con un número reducido de experimentos. El punto central seleccionado para comenzar el diseño corresponde al catalizador Mn/Fe/HZSM-5 de composición 2/8/90, que se encontraría dentro del rango propuesto en bibliografía para catalizadores de elevada selectividad hacia olefinas (relación Mn/Fe = 0.25).

### 6.2.1.- Primer diseño factorial

El diseño de partida está compuesto por cuatro experimentos, que corresponden a un diseño factorial puro a dos niveles ( $2^2$ ) centrado en la composición 8% de Fe y 2% de Mn. Los intervalos de estudio de las variables se eligieron de forma que se cubriera el rango de composiciones más amplio posible con una relación Fe/Mn  $> 2$ , según se indica en bibliografía. El intervalo de estudio del contenido en hierro fue del 5% al 11% en peso, mientras que el contenido en manganeso osciló entre 0.75 y 3.25%.

Como función objetivo principal se eligió la selectividad hacia olefinas  $C_2-C_4$  ( $S_{OG}$ ), y como funciones objetivo complementarias la conversión de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ ), y las selectividades hacia dióxido de carbono y metano ( $S_{CO_2}$  y  $S_{CH_4}$ ).

El diseño de primer orden permite la determinación de los efectos e interacciones de las variables estudiadas y el ajuste a un modelo lineal de las funciones objetivo seleccionadas según ecuaciones del tipo:

$$y = \beta_0 + \beta_{Fe}X_{Fe} + \beta_{Mn}X_{Mn} + \beta_{FeMn}X_{Fe}X_{Mn}$$

Para la estimación del nivel de significación de los efectos se ha utilizado la técnica de replicación del punto central, por ser la más apropiada para diseños con un número reducido de variables. Para diseños de 2 variables se ha propuesto en bibliografía realizar entre 2 (Akhnazarova, 1982) y 3 replicaciones (Box, 1978).

La matriz de experimentación y los valores de las funciones objetivo en los diferentes ensayos realizados se indican en la tabla 6.2.1. A partir de los valores de las respuestas, y aplicando las técnicas descritas en el apéndice 9.4., se han determinado los efectos e interacciones, que se resumen en la tabla 6.2.2.

Los resultados obtenidos en los experimentos de replicación del punto central se han utilizado para determinar los parámetros estadísticos necesarios para estimar el nivel de significación de los efectos. Los valores del parámetro  $t$  de Student para dos grados de libertad ( $n-1$  replicaciones) y la desviación estándar de las replicaciones determinan los intervalos de confianza de las funciones objetivo para un grado de confianza dado. Los valores del parámetro  $t$  de Student son 2.929, 4.303, 9.925 y 31.60 para grados de confianza del 90, 95, 99 y 99.9% respectivamente. En la tabla 6.2.3. se recogen los valores de estos parámetros estadísticos y se resume el análisis de significación de cada uno de los efectos estimados, comparando los intervalos de confianza con los efectos e interacciones de las distintas funciones objetivo para diferentes grados de confianza.

Tabla 6.2.1.

Primer Diseño Factorial  
Matriz de experimentación y variables respuesta

| Exp. | Orden | Variables en unidades originales |      | Variables codificadas |          | Funciones objetivo |          |           |           |
|------|-------|----------------------------------|------|-----------------------|----------|--------------------|----------|-----------|-----------|
|      |       | %Fe                              | %Mn  | $x_{Fe}$              | $x_{Mn}$ | $S_{OG}$           | $X_{CO}$ | $S_{CO2}$ | $S_{CH4}$ |
| E6   | 2     | 5.00                             | 0.75 | -1                    | -1       | 22.35              | 4.54     | 12.58     | 19.31     |
| E7   | 4     | 5.00                             | 3.25 | -1                    | +1       | 24.25              | 4.69     | 12.94     | 17.34     |
| E8   | 3     | 11.00                            | 0.75 | +1                    | -1       | 24.46              | 6.86     | 13.92     | 15.16     |
| E9   | 5     | 11.00                            | 3.25 | +1                    | +1       | 24.69              | 7.14     | 15.18     | 14.74     |
| E1   | 1     | 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0        | 25.00              | 5.36     | 13.78     | 18.17     |
| E2   | 6     | 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0        | 24.70              | 5.61     | 14.44     | 17.86     |
| E3   | 7     | 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0        | 25.10              | 5.48     | 14.35     | 17.75     |

Tabla 6.2.2

Primer Diseño Factorial  
Influencia de factores e interacciones

| Factor o Interacción | Funciones objetivo |          |           |           |
|----------------------|--------------------|----------|-----------|-----------|
|                      | $S_{OG}$           | $X_{CO}$ | $S_{CO2}$ | $S_{CH4}$ |
| Fe                   | 1.275              | 2.385    | 1.790     | -3.375    |
| Mn                   | 1.065              | 0.215    | 0.810     | -1.195    |
| Fe Mn                | -0.835             | 0.065    | 0.450     | 0.775     |

Tabla 6.2.3.

Primer Diseño Factorial  
Pruebas de significación de efectos e interacciones

| Función Objetivo: $S_{OG}$<br>( $s = 0,104$ ) |        |               |
|---|--------|---------------|
| Influencias                                   |        | Test $t$      |
| Fuente  | Efecto | Significación |
| Fe  | 1,275  | 99 %          |
| Mn  | 1,065  | 99 %          |
| Fe Mn   | -0,835 | 99 %          |

| Función Objetivo: $X_{CO}$<br>( $s = 0,125$ ) |        |               |
|---|--------|---------------|
| Influencias                                   |        | Test $t$      |
| Fuente  | Efecto | Significación |
| Fe  | 2,385  | 99,9 %        |
| Mn  | 0,215  | 90 %          |
| Fe Mn   | 0,065  | < 90 %        |

| Función Objetivo: $S_{CO2}$<br>( $s = 0,358$ ) |        |               |
|--|--------|---------------|
| Influencias                                    |        | Test $t$      |
| Fuente   | Efecto | Significación |
| Fe   | 1,790  | 95 %          |
| Mn   | 1,810  | 90 %          |
| Fe Mn  | 0,450  | < 90 %        |

| Función Objetivo: $S_{CH4}$<br>( $s = 0,218$ ) |        |               |
|--|--------|---------------|
| Influencias                                    |        | Test $t$      |
| Fuente   | Efecto | Significación |
| Fe   | -3,375 | 99 %          |
| Mn   | -1,195 | 95 %          |
| Fe Mn  | 0,775  | 95 %          |



Admitiendo un nivel de confianza del 95%, resultan significativos, por tanto, los siguientes efectos e interacciones:

- *Selectividad hacia olefinas gaseosas ( $S_{OG}$ )*: son significativos tanto los efectos individuales como la interacción Fe-Mn.

- *Conversión de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ )*: Sólo es significativo el efecto individual del hierro.

- *Selectividad hacia dióxido de carbono ( $S_{CO2}$ )*: Sólo es significativo el efecto individual del hierro.

- *Selectividad hacia metano ( $S_{CH4}$ )*: Son significativos tanto los efectos individuales como la interacción Fe-Mn.

Las ecuaciones polinómicas que ajustarían cada una de las funciones objetivo serían:

$$S_{OG} = 23.938 + 0.638x_{Fe} + 0.532x_{Mn} - 0.417x_{Fe}x_{Mn}$$

$$X_{CO} = 5.808 + 1.192x_{Fe}$$

$$S_{CO2} = 13.655 + 0.895x_{Fe}$$

$$S_{CH4} = 16.638 - 1.689x_{Fe} - 0.598x_{Mn} + 0.387x_{Fe}x_{Mn}$$

La comparación de los resultados obtenidos en las replicaciones del punto central con el parámetro  $\beta_0$  de estas ecuaciones permite determinar los efectos de curvatura de las funciones objetivo en los intervalos estudiados (la curvatura se define como la diferencia entre el valor medio de las funciones objetivo en el punto central y el parámetro  $\beta_0$ ). En la tabla

6.2.4 se recogen los efectos de curvatura calculados y los intervalos de confianza calculados para un grado de confianza del 95%. El efecto de curvatura es significativo cuando su valor es superior al intervalo de confianza calculado.

Tabla 6.2.4.

Primer Diseño Factorial  
Efectos de curvatura de las funciones objetivo

| Función objetivo | $Y_0$  | $B_0$  | Curvatura<br>( $y - B_0$ ) | Intervalo<br>confianza |
|------------------|--------|--------|----------------------------|------------------------|
| $S_{O_2}$        | 24.933 | 23.938 | 0.995                      | 0.342                  |
| $X_{CO}$         | 5.483  | 5.808  | -0.325                     | 0.411                  |
| $S_{CO_2}$       | 13.655 | 13.655 | 0.535                      | 1.176                  |
| $S_{CH_4}$       | 16.638 | 16.638 | 1.289                      | 0.716                  |

De estos valores puede deducirse que los modelos planos resultan adecuados para describir las funciones objetivo conversión de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ ) y selectividad hacia dióxido de carbono ( $S_{CO_2}$ ), mientras que las funciones selectividad hacia olefinas gaseosas ( $S_{O_2}$ ) y selectividad hacia metano ( $S_{CH_4}$ ) presentan efecto de curvatura.

Por tanto, es necesario recurrir a diseños factoriales a más niveles que permitan analizar con más detalle las superficies de respuesta de las funciones con efecto de curvatura.

#### 6.2.2.- Segundo diseño factorial

Dentro de los diferentes tipos de diseño factorial existentes para analizar funciones con curvatura, se seleccionó el diseño factorial compuesto. Una de las ventajas de este tipo

de diseños es que se plantean a partir de un diseño factorial de primer orden, lo que permite aprovechar los experimentos realizados en el diseño anterior. De acuerdo con la teoría de diseños factoriales compuestos del tipo Box-Wilson, los experimentos complementarios deben realizarse en estrella con el diseño de primer orden, a una distancia  $\alpha$  del punto central (apéndice 9.4.).

Los parámetros característicos del diseño rotatable en estrella elegido son  $\alpha = 1.414$  y 5 replicaciones en el punto central (Akhnazarova, 1982). La matriz de experimentación, así como los valores de las funciones objetivo obtenidos se recogen en la tabla 6.2.5.

Los resultados obtenidos con este segundo diseño factorial permiten el ajuste de las respuestas a ecuaciones polinómicas de segundo grado del tipo:

$$y = \beta_0 + \beta_{Fe}X_{Fe} + \beta_{Mn}X_{Mn} + \beta_{FeFe}X_{Fe}^2 + \beta_{MnMn}X_{Mn}^2 + \beta_{FeMn}X_{Fe}X_{Mn}$$

Para el cálculo de los coeficientes de estas ecuaciones se empleó el algoritmo del Marquardt. El análisis de significación de los coeficientes del modelo de segundo orden se realiza de forma análoga al diseño de primer orden, con la única diferencia de que en este caso se disponen de cinco replicaciones para el cálculo de la desviación estándar de cada función objetivo.

Tabla 6.2.5.

Segundo Diseño Factorial  
Matriz de experimentación y variables respuesta

| Exp. | Orden | Variables en unidades originales |      | Variables codificadas |           | Funciones objetivo |          |           |           |
|------|-------|----------------------------------|------|-----------------------|-----------|--------------------|----------|-----------|-----------|
|      |       | %Fe                              | %Mn  | $x_{Fe}$              | $x_{Mn}$  | $S_{OG}$           | $X_{CO}$ | $S_{CO2}$ | $S_{CH4}$ |
| E10  | 12    | 3.76                             | 2.00 | $-\alpha$             | 0         | 22.87              | 4.00     | 12.15     | 18.78     |
| E11  | 8     | 12.24                            | 2.00 | $+\alpha$             | 0         | 24.92              | 7.24     | 15.05     | 13.53     |
| E12  | 13    | 8.00                             | 0.23 | 0                     | $-\alpha$ | 22.77              | 5.06     | 11.86     | 19.46     |
| E13  | 10    | 8.00                             | 3.77 | 0                     | $+\alpha$ | 24.63              | 5.76     | 14.40     | 15.67     |
| E4   | 9     | 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 25.37              | 5.65     | 14.37     | 17.70     |
| E5   | 11    | 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 24.85              | 5.45     | 13.97     | 17.88     |

Tabla 6.2.6.

Segundo Diseño Factorial  
Parámetros de la superficie de respuesta

| $\beta$        | Funciones objetivo |           |           |           |           |           |           |           |
|----------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                | $S_{OG}$           |           | $X_{CO}$  |           | $S_{CO2}$ |           | $S_{CH4}$ |           |
|                | Parámetro          | Signific. | Parámetro | Signific. | Parámetro | Signific. | Parámetro | Signific. |
| $\beta_0$      | 25.004             | 99.9%     | 5.510     | 99.9%     | 14.182    | 99.9%     | 17.782    | 99.9%     |
| $\beta_{Fe}$   | 0.681              | 95%       | 1.169     | 99%       | 0.960     | 99%       | -1.772    | 99%       |
| $\beta_{Mn}$   | 0.595              | 95%       | 0.177     | 95%       | 0.651     | 95%       | -0.969    | 99%       |
| $\beta_{FeFe}$ | -0.520             | 95%       | 0.128     | 90%       | -0.219    | <90%      | -0.914    | 99%       |
| $\beta_{MnMn}$ | -0.617             | 95%       | 0.023     | <90%      | -0.454    | 90%       | -0.209    | 90%       |
| $\beta_{FeMn}$ | -0.417             | 95%       | 0.032     | <90%      | 0.225     | <90%      | 0.388     | 95%       |

Tomando nuevamente un nivel de confianza superior al 95%, resultan significativos los siguientes coeficientes:

- *Selectividad hacia olefinas gaseosas ( $S_{OG}$ )*: son significativos todos los coeficientes del modelo de segundo orden.
- *Conversión de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ )*: como ya se indicó al analizar los datos correspondientes al primer diseño factorial, la conversión de CO puede ajustarse a un modelo lineal. El aumento de la precisión en la determinación del error experimental que se consigue al disponer de un número mayor de replicaciones permite que el coeficiente del Mn resulte significativo, mientras que en el primer diseño no alcanzaba el grado de confianza del 95%.
- *Selectividad hacia dióxido de carbono ( $S_{CO2}$ )*: como en el caso anterior, la función objetivo se ajusta a un modelo lineal que incluye únicamente los efectos de hierro y manganeso.
- *Selectividad hacia metano ( $S_{CH4}$ )*: son significativos todos los parámetros del modelo de segundo orden, excepto el término correspondiente al efecto de segundo orden del Mn.

Por tanto, las funciones objetivo se ajustarían a las siguientes ecuaciones:

$$S_{OG} = 25.004 + 0.681x_{Fe} + 0.595x_{Mn} - 0.520x_{Fe}^2 - 0.617x_{Mn}^2 - 0.417x_{Fe}x_{Mn}$$

$$X_{CO} = 5.510 + 1.169x_{Fe} + 0.177x_{Mn}$$

$$S_{CO2} = 14.182 + 0.960x_{Fe} + 0.651x_{Mn}$$

$$S_{CH4} = 17.872 - 1.772x_{Fe} - 0.969x_{Mn} - 0.914x_{Fe}^2 + 0.388x_{Fe}x_{Mn}$$

Estas ecuaciones permiten reproducir los resultados experimentales con errores inferiores al 4%, y pueden expresarse en función de las variables sin condicionar como:

$$S_{OG} = 15.180 + 1.373 \%Fe + 2.946 \%Mn - 0.058 \%Fe^2 - 0.395 \%Mn^2 - 0.111 \%Fe\%Mn$$

$$X_{CO} = 2.109 + 0.390 \%Fe + 0.142 \%Mn$$

$$S_{CO2} = 10.579 + 0.320 \%Fe + 0.521 \%Mn$$

$$S_{CH4} = 19.300 - 0.828 \%Fe - 1.602 \%Mn - 0.102 \%Fe^2 + 0.103 \%Fe\%Mn$$

Las superficies de respuesta correspondientes a estas ecuaciones se representan en las figuras 6.2.1 a 6.2.4.

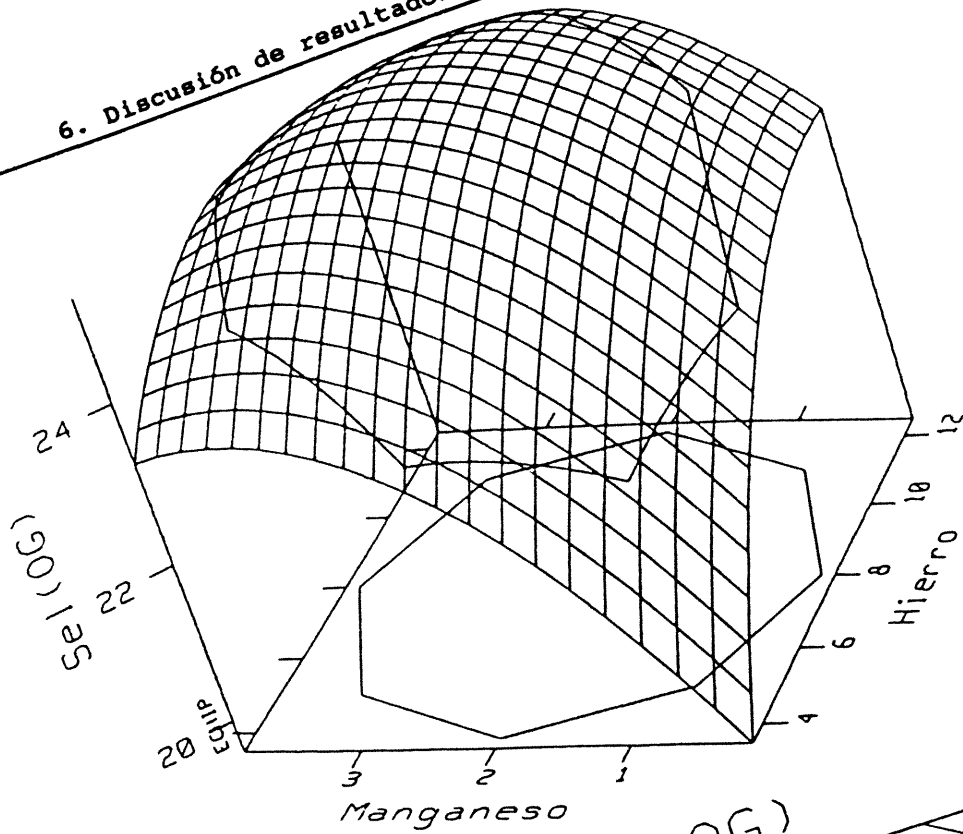
#### 6.2.3.- Discusión de los resultados del diseño factorial

Como se deduce de los apartados anteriores, la composición del catalizador afecta claramente a los parámetros característicos de reacción. Pueden establecerse los siguientes efectos:

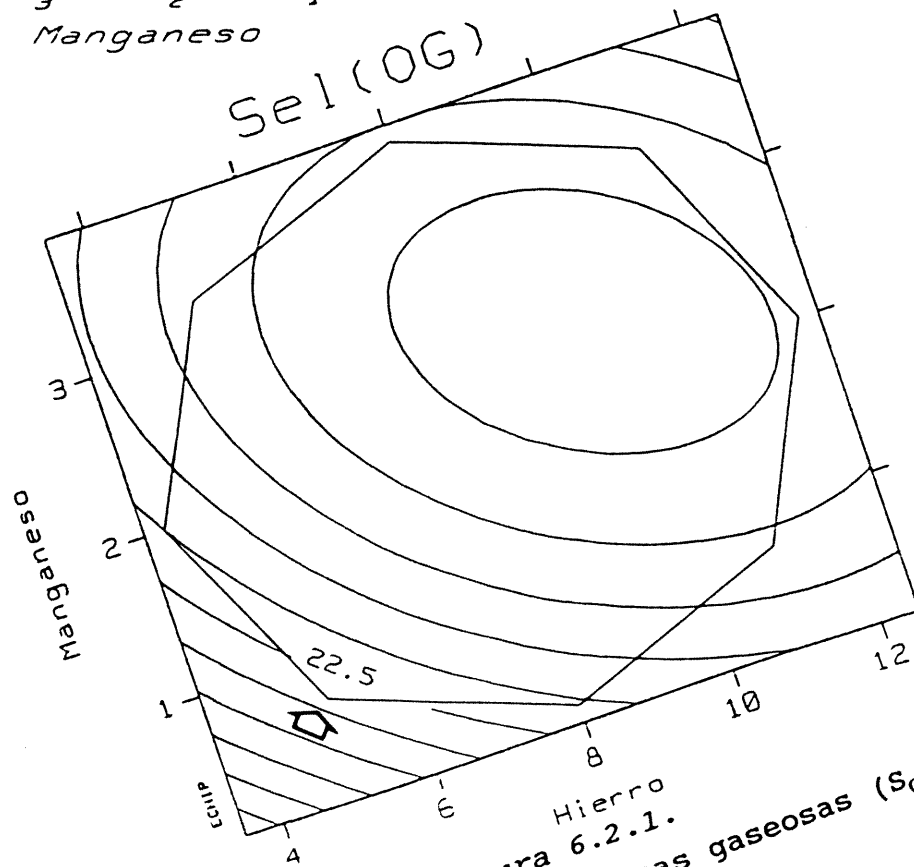
a) *Selectividad hacia olefinas gaseosas*: se produce un aumento en la selectividad hacia olefinas al aumentar tanto el contenido en hierro como el contenido en manganeso del catalizador, hasta que alcanzada una composición límite la selectividad comienza a decrecer.

b) *Conversión de CO*: depende de forma prácticamente exclusiva del contenido en hierro del sistema, aumentando linealmente con la concentración del mismo. El aumento de la concentración de manganeso supone sólo un ligero aumento de la conversión.

6. Discusión de resultados



a)



b)

Figura 6.2.1.  
Selectividad hacia olefinas gaseosas ( $S_{OG}$ )

## 6. Discusión de resultados

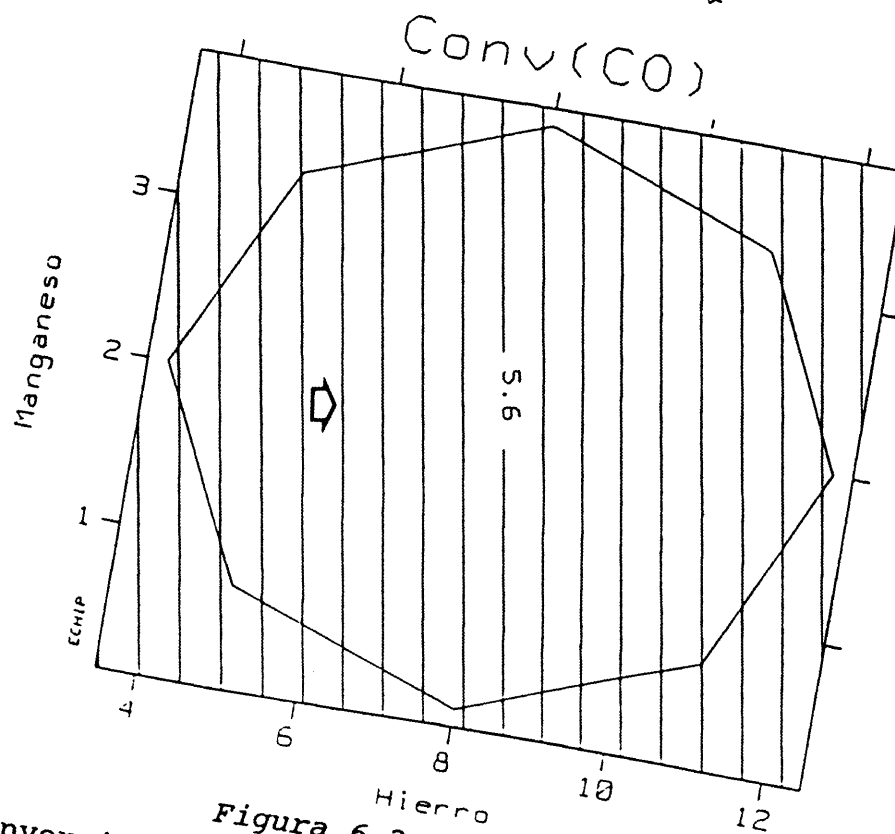
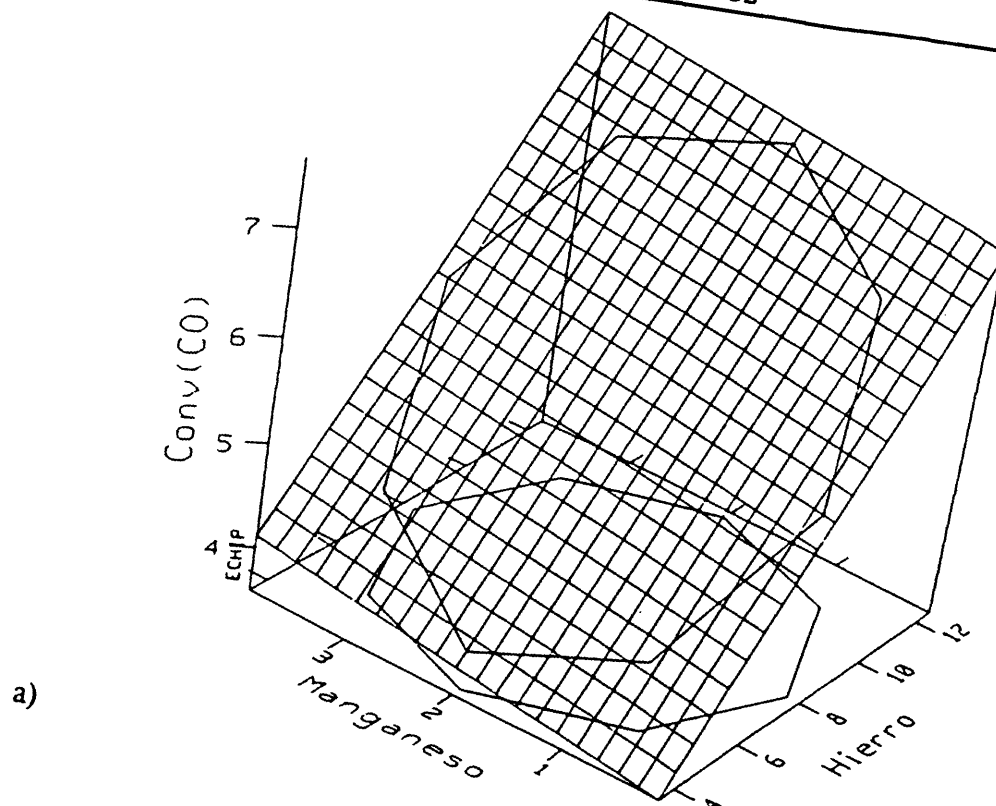


Figura 6.2.2.  
Conversión de monóxido de carbono ( $X_{CO}$ )



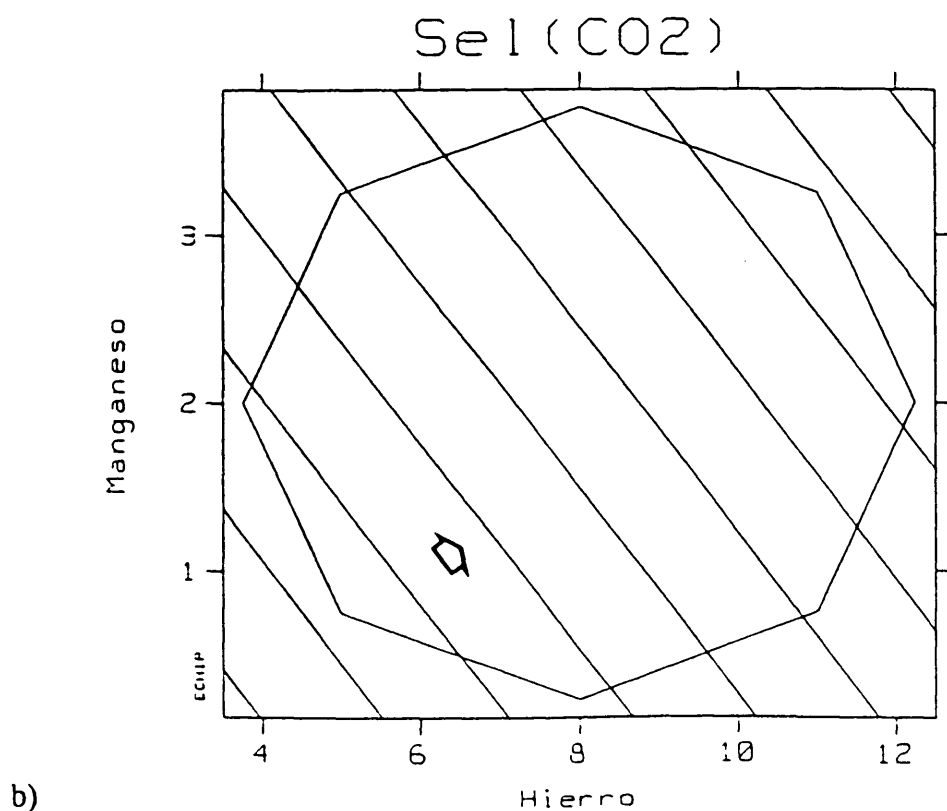
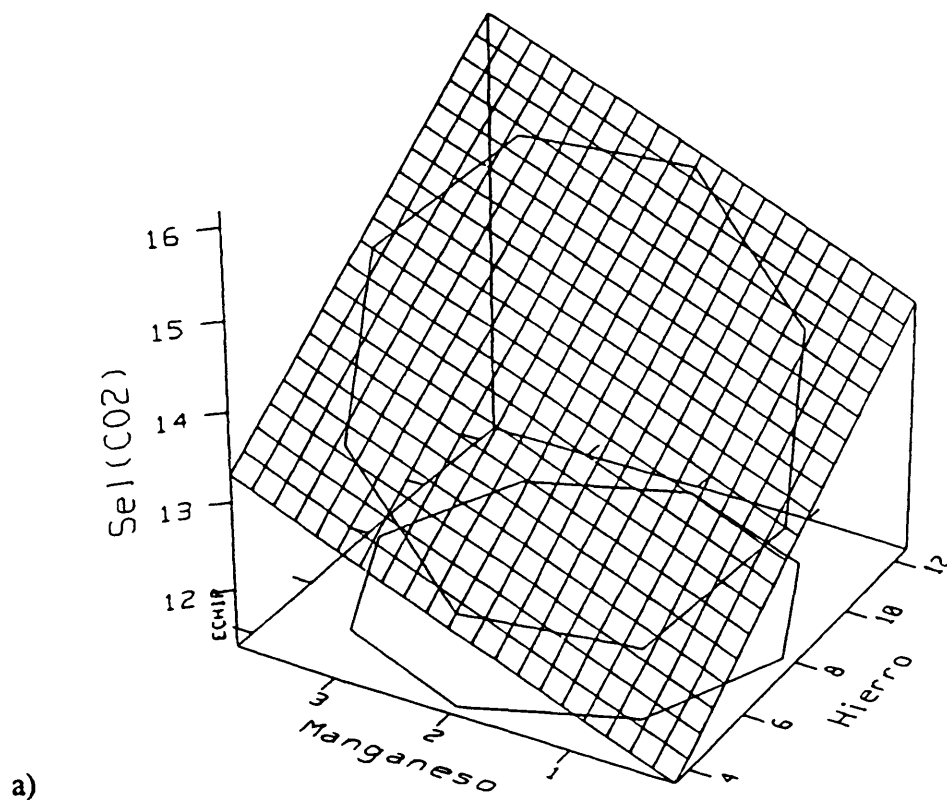
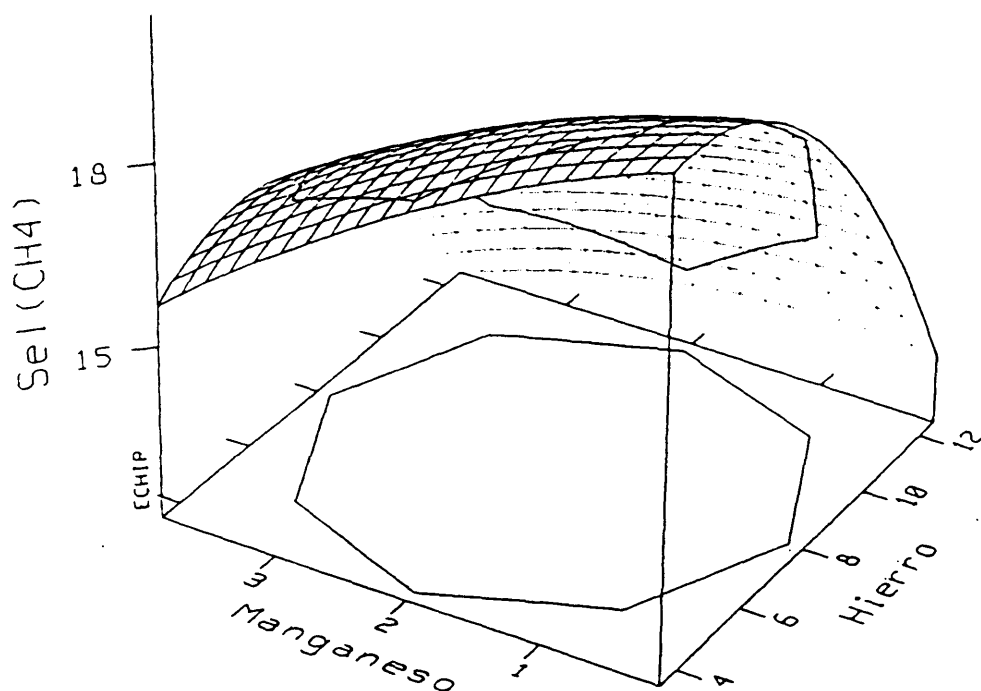
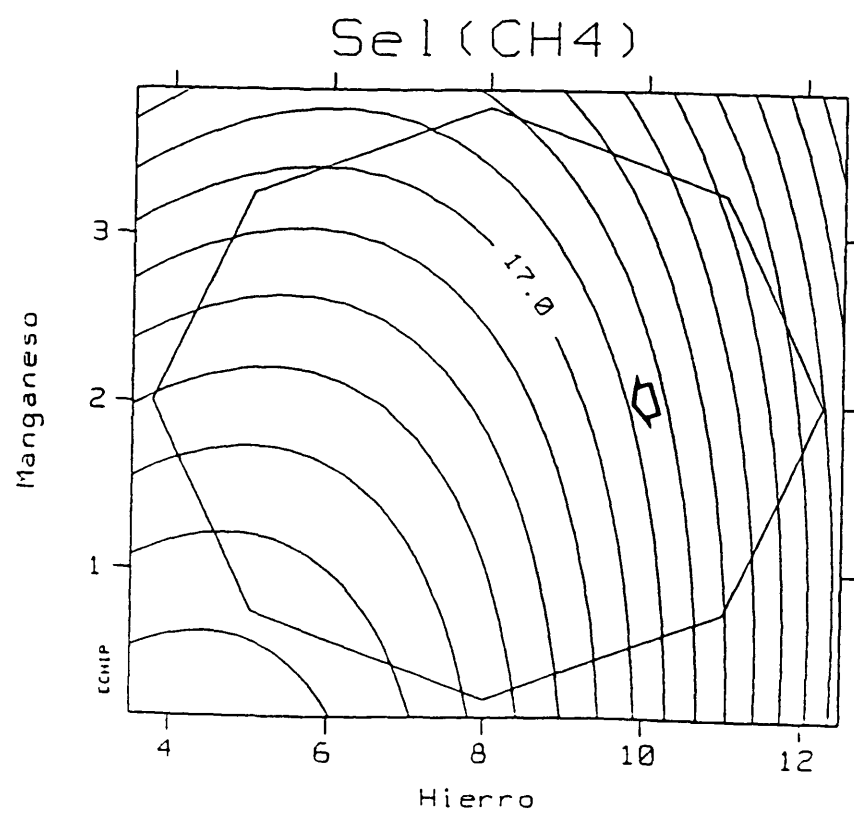


Figura 6.2.3.

Selectividad hacia dióxido de carbono ( $S_{CO_2}$ )



a)



b)

**Figura 6.2.4.**  
Selectividad hacia metano ( $S_{\text{CH}_4}$ )

c) *Selectividad hacia CO<sub>2</sub>*: una vez más, el aumento de la concentración, tanto del promotor como de la fase activa, conduce a un aumento de la selectividad a CO<sub>2</sub>. Debe observarse, no obstante, que al igual que ocurría con la selectividad a olefinas, el efecto del manganeso parece más marcado (menores incrementos en la concentración de Mn tienen un efecto sobre la selectividad similar al de incrementos mayores en el porcentaje de Fe).

d) *Selectividad hacia CH<sub>4</sub>*: únicamente en el caso del metano el efecto es opuesto a los observados anteriormente. Un aumento en los porcentajes de hierro o manganeso conduce a una disminución de la selectividad hacia metano.

En general, y para todas las funciones objetivo propuestas, se ha podido comprobar que hierro y manganeso presentan efectos del mismo sentido. Comparando con el catalizador Fe/HZSM-5, el sistema Mn/Fe/HZSM-5 es más activo en la reacción de gas de agua (mayor selectividad a CO<sub>2</sub>, y posee menor carácter hidrogenante (disminución de la selectividad a CH<sub>4</sub> y parafinas, y aumento de la selectividad a olefinas).

Con el fin de explicar el comportamiento del sistema, se procedió a la caracterización de los catalizadores utilizados por medio de las técnicas de difracción de rayos-X (estimación de diámetros de partícula), valoración potenciométrica con n-butilamina (estimación de la fuerza ácida), reducción térmica programada y desorción térmica programada de hidrógeno.

La tabla 6.2.7. muestra los tamaños medios de partícula de hierro y los valores del punto inicial de la curva de valoración potenciométrica para los catalizadores del diseño sin reducir.

El tamaño medio de partícula se estima aplicando la ecuación de Debye-Scherrer a la anchura media del pico,  $\beta$ , correspondiente a la reflexión principal del hierro metálico cúbico (110).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \varphi}$$

siendo  $d$  el diámetro medio de los cristales en la dirección normal a los planos que difractan la radiación,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación,  $\varphi$  el ángulo de difracción correspondiente, y  $k$  una constante de proporcionalidad cuyo valor depende principalmente de la magnitud adoptada para la definición de la anchura total observada en el pico de difracción. En la práctica, el ensanchamiento total observado en la línea de difracción,  $B$ , está relacionado con  $\beta$  mediante la siguiente expresión:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

donde  $b$  es el ensachamiento debido a efectos instrumentales del difractómetro.

En cuanto a las curvas de valoración de los catalizadores con manganeso, la incorporación de éste último origina una distribución de fuerzas en los centros ácidos que no permite distinguir las zonas correspondientes a la adsorción de la base sobre los centros ácidos del soporte y sobre las partículas metálicas, por lo que no es posible realizar una medida cuantitativa del número de centros. Sin embargo, permiten estimar la fuerza de los centros más fuertes, caracterizada por el punto inicial de las curvas de valoración. Este fenómeno puede observarse en la figura 6.2.5., donde se comparan las curvas de valoración correspondientes a un catalizador Fe/HZSM-5 (8% de hierro), el catalizador Mn/Fe/HZSM-5 de composición 2/8/90 y la curva característica de acidez del soporte HZSM-5.

El análisis de los resultados de caracterización se realizó considerando el tamaño de partícula metálica y el punto inicial de las curvas de valoración como dos funciones objetivo adicionales del diseño factorial. Los parámetros obtenidos así como su análisis de significación se recogen en la tabla 6.2.8.

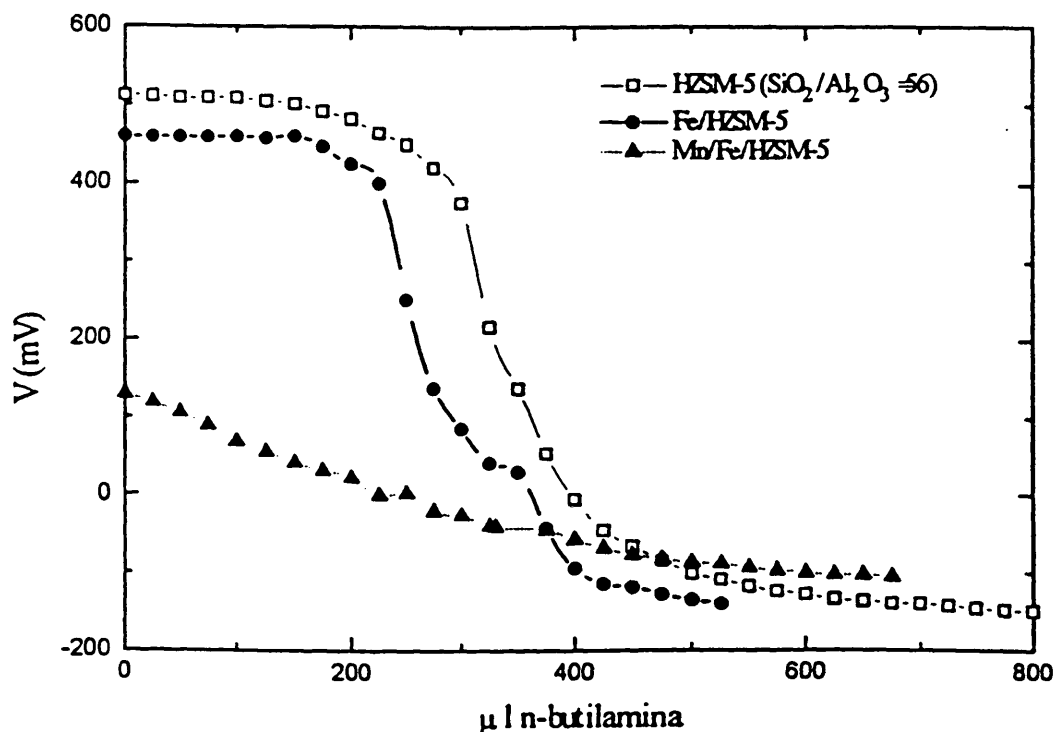


Figura 6.2.5. Curvas de valoración potenciométrica

Admitiendo un nivel de significación mínimo del 95%, resultaron significativos en la función "tamaño de partícula" el efecto del manganeso, y en menor medida, la interacción hierro-manganeso. En cuanto a la función "acidez", resultaron significativos los efectos del manganeso de primer y segundo orden, y en menor medida el efecto del hierro.

Según estos resultados, el tamaño de partícula metálica del catalizador puede representarse por un modelo lineal, mientras que la acidez del mismo viene representada por un modelo de segundo orden. En ambos casos, el manganeso se presenta como

Tabla 6.2.7.

## Diseño factorial

## Matriz de resultados de caracterización de catalizadores

| Variables en unidades originales |      | Variables codificadas |           | Funciones objetivo |            |
|----------------------------------|------|-----------------------|-----------|--------------------|------------|
| %Fe                              | %Mn  | $x_{Fe}$              | $x_{Mn}$  | $d_{Fe}$ (Å)       | $V_0$ (mV) |
| 5.00                             | 0.75 | -1                    | -1        | 266.8              | 295        |
| 5.00                             | 3.25 | -1                    | +1        | 227.7              | 48         |
| 11.00                            | 0.75 | +1                    | -1        | 272.3              | 282        |
| 11.00                            | 3.25 | +1                    | +1        | 235.3              | 27         |
| 3.76                             | 2.00 | $-\alpha$             | 0         | 246.9              | 144        |
| 12.24                            | 2.00 | $+\alpha$             | 0         | 251.7              | 110        |
| 8.00                             | 0.23 | 0                     | $-\alpha$ | 272.1              | 403        |
| 8.00                             | 3.77 | 0                     | $+\alpha$ | 225.9              | -15        |
| 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 246.1              | 129        |
| 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 243.5              | 136        |
| 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 247.8              | 140        |
| 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 244.7              | 132        |
| 8.00                             | 2.00 | 0                     | 0         | 245.1              | 123        |

Tabla 6.2.8.

## Caracterización de catalizadores del Diseño Factorial

## Parámetros de las superficies de respuesta

| Parámetro      | $d_{Fe}$ (Å) |           | $V_0$ (mV) |           |
|----------------|--------------|-----------|------------|-----------|
|                | Efecto       | Signific. | Efecto     | Signific. |
| $\beta_0$      | 245.580      | 99.9%     | 130.600    | 99.9%     |
| $\beta_{Fe}$   | 1.611        | 90%       | -10.260    | 95%       |
| $\beta_{Mn}$   | -17.680      | 99.9%     | -134.345   | 99.9%     |
| $\beta_{FeFe}$ | 2.204        | 90%       | -1.988     | <90%      |
| $\beta_{MnMn}$ | 2.054        | 90%       | 34.763     | 99%       |
| $\beta_{FeMn}$ | 2.275        | 95%       | -2.000     | <90%      |

el principal responsable del comportamiento de las funciones objetivo. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

$$d_{Fe}(\text{\AA}) = 245,580 - 17.680x_{Mn} + 2.275x_{Fe}x_{Mn}$$

$$V_0(mV) = 132 - 10.260x_{Fe} - 136.643x_{Mn} + 31.625x_{Mn}^2$$

o bien en función de las variables sin codificar:

$$d_{Fe}(\text{\AA}) = 283.573 - 1.213 \%Fe - 18.997 \%Mn + 0.607 \%Fe\%Mn$$

$$V_0(mV) = 458.949 - 3.420 \%Fe - 190.274 \%Mn + 20.240 \%Mn^2$$

Estas ecuaciones permiten reproducir los resultados experimentales con errores del 1.4% y del 8% respectivamente. Las correspondientes superficies de respuesta se representan en las figuras 6.2.6 y 6.2.7.

Con el fin de completar el estudio de los efectos del manganeso sobre el hierro en los catalizadores Mn/Fe/HZSM-5 se realizó el análisis por reducción térmica programada (TPR) y desorción térmica programada de hidrógeno de algunos de los catalizadores utilizados en el diseño factorial (las condiciones de realización de estos análisis se recogen en el apéndice 9.2.3.).

El objeto de los análisis de reducción es el estudio de las variaciones en la reducibilidad del  $Fe_2O_3$ , por el hecho de encontrarse soportado y en presencia de  $Mn_2O_3$ . Se realizaron para ello reducciones térmicas programadas del óxido de hierro másico, del óxido de hierro soportado sobre zeolita HZSM-5 y de catalizadores Mn/Fe/HZSM-5 no reducidos con diferentes relaciones Mn/Fe. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 6.2.9. Las correspondientes curvas de consumo de hidrógeno se muestran en la figura 6.2.8.

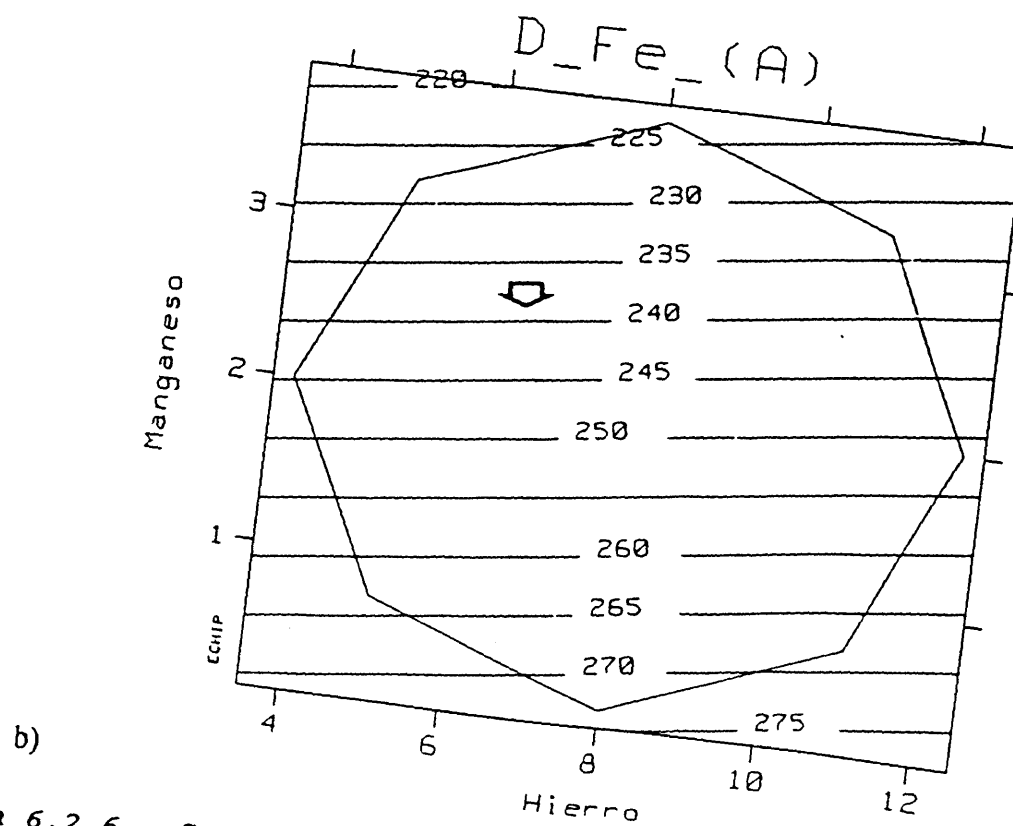
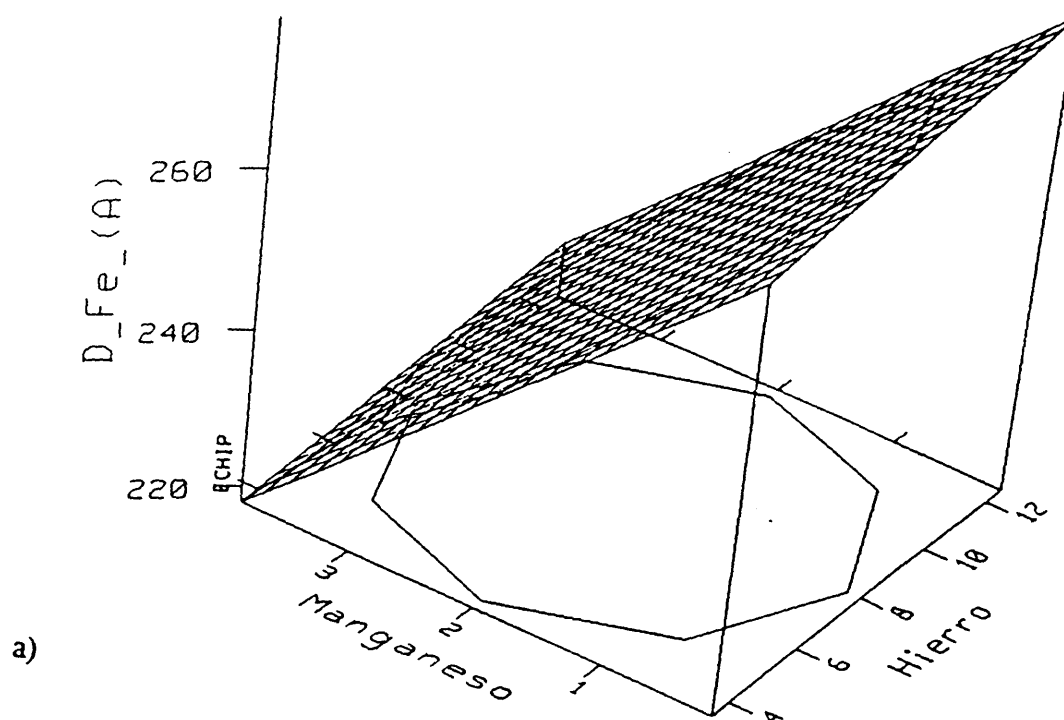
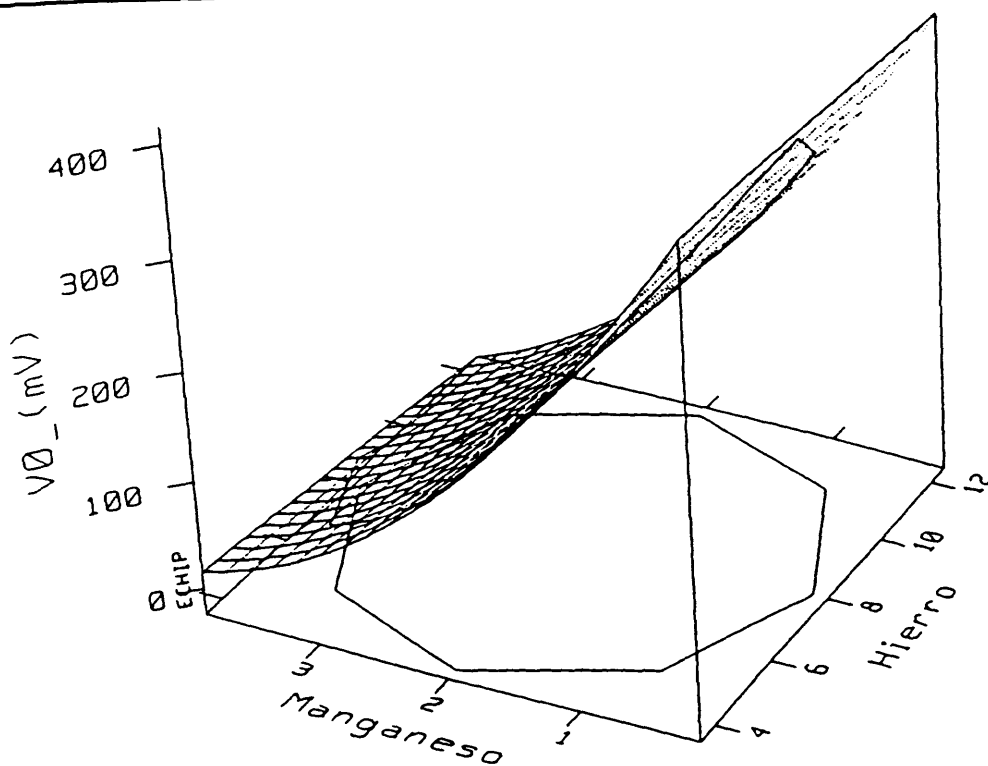
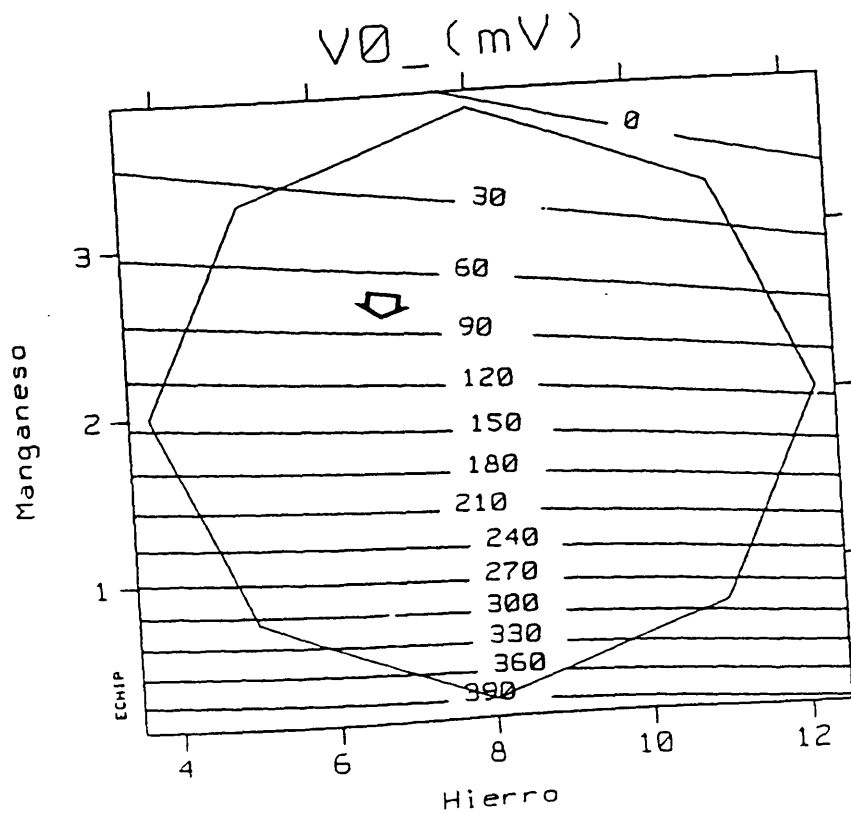


Figura 6.2.6. Superficie de Respuesta (Función objetivo:  $d_{Fe}$  (Å))





a)



b)

Figura 6.2.7. Superficie de respuesta (Función objetivo:  $V_0$  (mV))

Tabla 6.2.9.

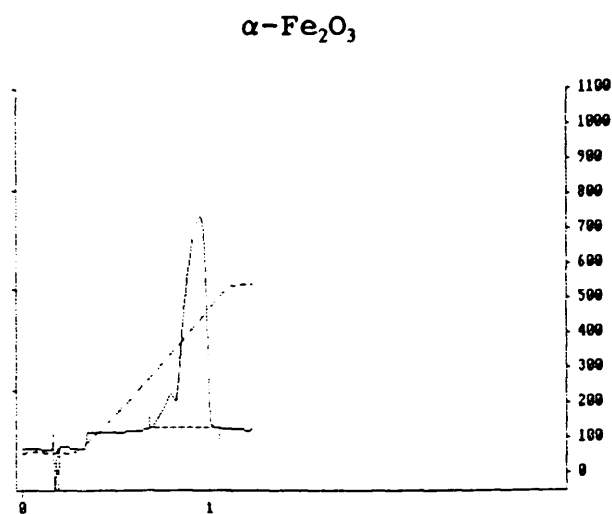
TPD de H<sub>2</sub>: Temperaturas del pico máximo de desorción

| Catalizador |      | T <sub>m</sub> |
|-------------|------|----------------|
| %Fe         | %Mn  |                |
| 8.00        | -    | 264            |
| 8.00        | 2.00 | 311            |
| 11.00       | 3.25 | 314            |

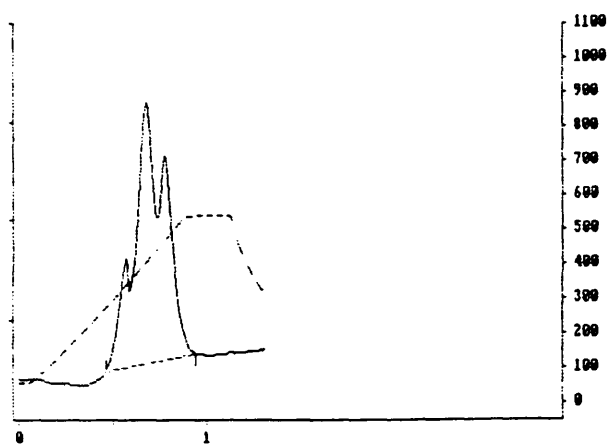
Tabla 6.3.1.

Datos de reducción térmica programada

| Catalizador |      |       | Consumo H <sub>2</sub><br>teórico (mmol) | Consumo H <sub>2</sub><br>exp. (mmol) | % Reducción |
|-------------|------|-------|--|---------------------------------------|-------------|
| %Fe         | %Mn  | Mn/Fe |  |                                       |             |
| másico      | -    | 0.00  | 0.099                                    | 0.088                                 | 88.9        |
| 8.00        | 0.00 | 0.00  | 0.038                                    | 0.039                                 | 102.6       |
| 8.00        | 2.00 | 0.25  | 0.043                                    | 0.044                                 | 102.3       |
| 11.00       | 3.25 | 0.30  | 0.060                                    | 0.059                                 | 98.3        |
| 5.00        | 3.25 | 0.65  | 0.030                                    | 0.030                                 | 100.0       |
| 0.00        | 2.00 | -     | 0.004                                    | 0.004                                 | 100.0       |



Catalizador Fe/HZSM-5 (8%)



Catalizador Mn/Fe/HZSM-5 (2%/8%)

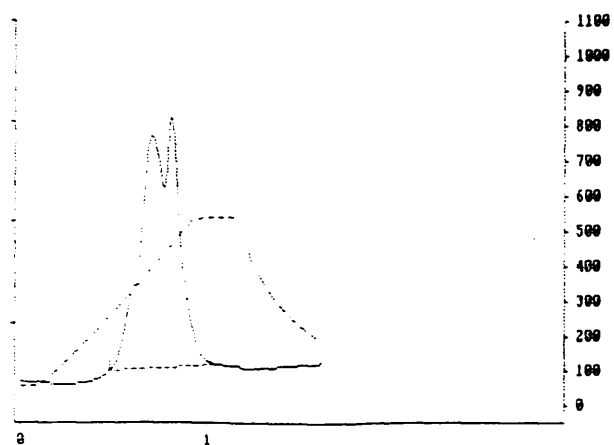
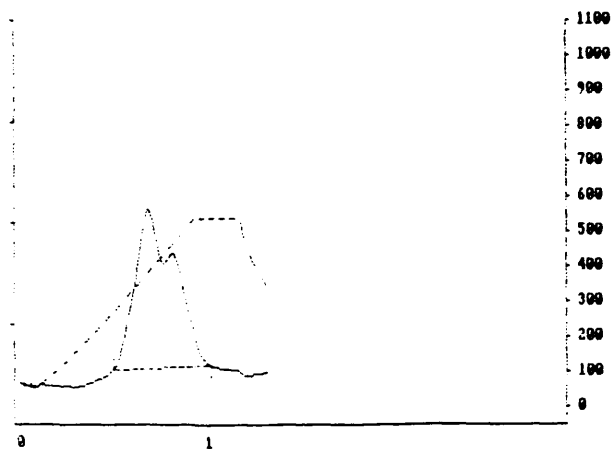
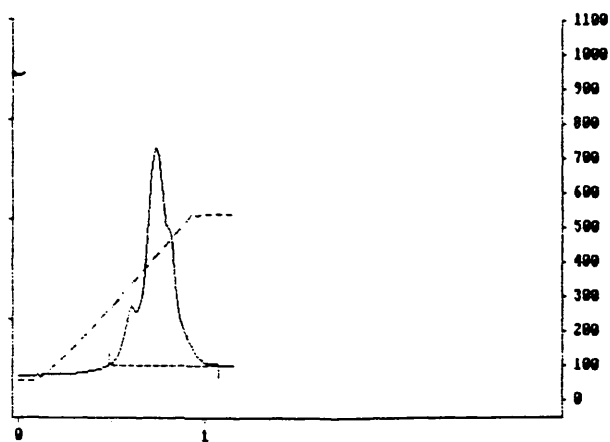


Figura 6.2.8. Curvas de consumo de hidrógeno (TPR)

Catalizador Mn/Fe/HZSM-5 (3.25%/5%)



Catalizador Mn/Fe/HZSM-5 (3.25%/11%)



Catalizador Mn/HZSM-5 (2%)

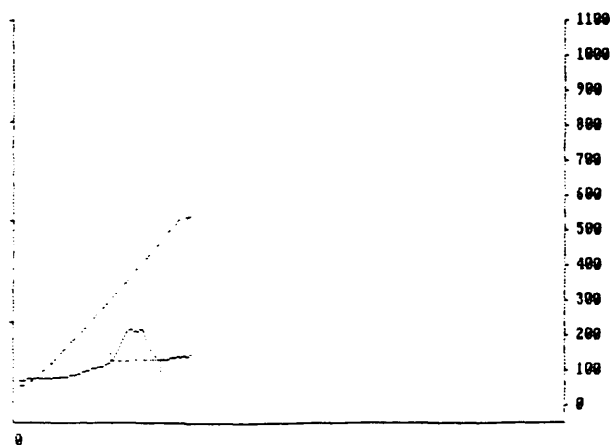


Figura 6.2.8. Curvas de consumo de hidrógeno (TPR)

Los análisis por desorción térmica programada de hidrógeno permitieron establecer la variación en la fuerza de adsorción de hidrógeno como consecuencia de la incorporación del manganeso a los catalizadores estudiados. Los valores de las temperaturas del pico máximo de desorción se presentan en la tabla 6.2.10.

Según se deduce de los datos de caracterización, todo parece indicar que las diferencias estructurales existentes entre los catalizadores preparados (en lo que respecta a variaciones en el diámetro de partícula y acidez) se deben fundamentalmente al manganeso. Un aumento en el contenido de manganeso se traduce en una ligera disminución del tamaño de partícula, y en una fuerte reducción de la acidez superficial. Un aumento del contenido en hierro significaría un leve aumento del tamaño de partícula y valores de acidez superficial ligeramente inferiores.

Los datos obtenidos en la reducción térmica programada, muestran una mejora en los porcentajes de reducción de los catalizadores de hierro soportado preparados con o sin manganeso, respecto al óxido de hierro másico, llegándose a alcanzar porcentajes de reducción próximos al 100% en todos los catalizadores soportados frente al porcentaje del 89% determinado para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . También conviene destacar, tal y como se aprecia en la figura 6.2.8, la aparición de un tercer pico de reducción alrededor de 460°C para los catalizadores soportados con o sin manganeso.

Por último, los análisis de desorción térmica programada de hidrógeno muestran una reducción de la temperatura del pico correspondiente al máximo de desorción cuando se introduce manganeso en los catalizadores.

Pueden establecerse, por tanto, las siguientes consideraciones en relación con los resultados de caracterización obtenidos:

i) Efecto de la dispersión metálica

La dispersión metálica alcanzada parece depender exclusivamente del contenido en manganeso. La presencia de óxido de manganeso, o la reducción del número de centros ácidos causada por el mismo, favorecen ligeramente la dispersión metálica. Sin embargo, las diferencias alcanzadas no son demasiado grandes (el diámetro de partícula oscila entre 220 y 270 Å). En todos los casos los tamaños de partícula metálica se encuentran por encima de los 100 Å, considerados como límite de la influencia del efecto geométrico (Snel, 1987), por lo que las diferencias sólo se traducen en ligeras variaciones en las actividades específicas de los catalizadores, sin que se vean afectados los fenómenos de quimisorción.

ii) Efecto de reducción de la acidez superficial

La fuerte reducción de la acidez superficial del catalizador como consecuencia de la incorporación de manganeso sí supone, por el contrario, una modificación importante del comportamiento catalítico del sistema. Esta modificación sería, en la práctica, el resultado de la superposición de dos efectos diferentes.

Por un lado estaría la neutralización de los centros ácidos del soporte, lo que aproximaría el comportamiento catalítico del sistema al de catalizadores con soportes más básicos que conducen a una mayor selectividad hacia alquenos de bajo peso molecular, del tipo silicalita, con la ventaja de que, al ser menor la basicidad, también es menor la selectividad hacia productos no deseados como el CO<sub>2</sub> (G. Calleja et al., 1993).

Por otro lado, los promotores básicos producen una adsorción más fuerte de monóxido de carbono y de hidrógeno sobre los centros metálicos de los catalizadores (Snel, 1987).

En el caso del monóxido de carbono, este aumento de la fuerza de quimisorción se traduce en un aumento de la fuerza del enlace metal-carbono y un debilitamiento simultáneo del enlace C-O, lo que favorece la adsorción disociativa del monóxido de carbono.

De forma simultánea se produce un fenómeno semejante con el hidrógeno. Un aumento de la fuerza de adsorción del hidrógeno se traduce en la existencia de menores concentraciones de hidrógeno unido debilmente (muy activo) disponible sobre la superficie del catalizador, por lo que la actividad hidrogenante se reduce. Este último efecto pudo ser comprobado por desorción térmica programada de hidrógeno, al observarse un aumento en la temperatura de aparición del máximo de desorción en los catalizadores con manganeso respecto al catalizador Fe/HZSM5.

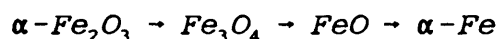
### iii) Aspectos relacionados con la reducción del catalizador

Por lo que respecta a las etapas de reducción, la reducción térmica del óxido de hierro másico puso de manifiesto la existencia de dos etapas de reducción, hecho ya constatado por otros autores (Unmuth y Swchartz, 1980). En efecto, aparecen dos picos que corresponderían a la transición del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y a la de éste último a  $\alpha$ -Fe. Así, las áreas de los picos obtenidos por deconvolución mantienen las proporciones estequiométricas correspondientes al consumo de H<sub>2</sub> en ambas etapas (1/9 y 8/9 respectivamente).

Si se analiza la figura 6.3.1., puede observarse como el hecho de incorporar el óxido de hierro a la zeolita HZSM-5

supone la aparición de un tercer pico a temperaturas mayores (460°C). Este tercer pico se debería a la estabilización de la especie FeO, como etapa intermedia de reducción. Aunque esta especie es inestable a temperaturas inferiores a 570°C, la interacción metal-soporte supondría la estabilización de la misma.

Este efecto resulta también evidente cuando se incorpora el óxido de manganeso a la formulación del catalizador, llegándose a alcanzar proporciones próximas a las estequiométricas si se admite la existencia de tres etapas de reducción:



De cuanto antecede pueden extraerse las siguientes conclusiones en relación con la influencia del contenido metálico del catalizador sobre los parámetros característicos de reacción:

*a) Influencia del contenido en manganeso*

*- Dispersión metálica*

La reducción del tamaño de partícula conseguida con la incorporación de manganeso implica un ligero aumento de la conversión. No obstante, los elevados diámetros de partícula alcanzados (>100Å) impiden la existencia de efectos electrónicos entre el metal y el soporte que puedan afectar a la distribución de productos.



*- Disminución de la acidez superficial*

La disminución de la acidez superficial supone la desaparición de centros activos para la reacción de deshidratación de alcoholes, lo que conduce a una menor producción de olefinas. Simultáneamente se reducen las reacciones de polimerización de las olefinas formadas hacia hidrocarburos saturados, así como las reacciones de craqueo, generadoras de metano, y también catalizadas por centros ácidos. En definitiva, la producción de olefinas disminuye, pero también disminuye su consumo. Los efectos globales debidos a este fenómeno serían, en consecuencia, un aumento en la selectividad hacia alcoholes y olefinas y una disminución en la selectividad hacia hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono y metano.

Por otra parte, el caracter básico del manganeso aumenta la fuerza de quimisorción del monóxido de carbono y del hidrógeno sobre el hierro. La pérdida de poder hidrogenante que esto conlleva se traduce en una disminución de la selectividad hacia metano y parafinas, y nuevamente, en un aumento de la selectividad hacia olefinas.

El aumento de la fuerza de quimisorción del monóxido de carbono incrementa la concentración de iones oxígeno en la superficie del catalizador (el enlace C-O se debilita). En condiciones poco hidrogenantes, éste tiende a combinarse con especies carbonosas dando lugar a alcoholes y  $\text{CO}_2$ .

La producción de dióxido de carbono se ve favorecida además por la mayor basicidad del soporte. Sin embargo, como ya se ha comentado, ésta es muy inferior a la obtenida con el empleo de catalizadores con soportes más básicos con selectividades hacia olefinas similares, como consecuencia de un acidez residual en el soporte que no es capaz de eliminar la adición de óxido de manganeso.

- Reducción del catalizador

El hecho de soportar el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afecta al desarrollo de la reducción, estabilizando la especie FeO como etapa intermedia de reducción. Esta etapa transcurriría a temperaturas mayores a las de reducción en dos etapas observadas en el óxido de hierro másico. Sin embargo, a pesar de completarse la reducción a temperaturas mayores, se consigue mejorar el grado de reducción.

La adición del promotor básico apenas afecta al grado de reducción del catalizador o al desplazamiento de los picos de reducción, por lo que el aumento de la conversión observado al introducir manganeso en el sistema Fe/HZSM-5 se puede atribuir casi exclusivamente a un efecto químico-electrónico sobre el hierro.

En resumen, el manganeso se comporta básicamente como un promotor químico-electrónico, sin descartarse un ligero comportamiento como promotor estructural (pequeño aumento de la dispersión metálica). Este fenómeno estaría asociado a su carácter básico, que le permite reducir la acidez del soporte y modificar la fuerza de quimisorción de los reactivos, reduciendo la capacidad hidrogenante del catalizador.

*b) Influencia del contenido en hierro*

Todos los efectos descritos están relacionados con el contenido en manganeso de los catalizadores, y por tanto no explicarían las diferencias observadas en el comportamiento del sistema al variar el contenido en hierro. Una variación en el contenido en hierro no afecta significativamente a los aspectos estructurales del sistema, y por lo tanto, puede estar relacionada con otro efecto adicional: el efecto de la conversión de monóxido de carbono.

Diversos autores han demostrado que para los sistemas hierro-manganeso la velocidad de reacción se reduce considerablemente al aumentar la conversión de monóxido de carbono, incluso a bajos valores de ésta. Aunque este efecto es apreciable con todos los hidrocarburos, es especialmente acusado en el caso del metano. La interpretación de este fenómeno suele referirse a una inhibición de formación de hidrocarburos por presencia de agua (Butt, 1990). El efecto negativo del agua en la cinética es una característica específica de los catalizadores de Fischer-Tropsch que contienen hierro.

Según se puede deducir del comportamiento de la superficie respuesta para la función objetivo conversión de monóxido de carbono, la contribución principal es el contenido en hierro, pudiendo relacionarse las ligeras diferencias obtenidas al variar el contenido en manganeso con las diferencias en dispersión metálica alcanzadas.

Un aumento del contenido en hierro produce una mayor conversión, un mayor contenido en agua del efluente de reacción, y por tanto una reducción en la velocidad de reacción específica hacia hidrocarburos.

En la figura 6.2.9. puede apreciarse como la actividad específica del catalizador se modifica sustancialmente para los hidrocarburos con la conversión, pero no para la producción de dióxido de carbono y alcoholes, lo que conduce a un aumento de la selectividad hacia estos productos. Por otra parte, la reducción de la actividad específica de producción de hidrocarburos tiene lugar a distintas velocidades según el tipo de producto, lo que supone una disminución en las selectividades hacia metano y parafinas gaseosas frente a un aumento en las correspondientes a olefinas gaseosas e hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono.

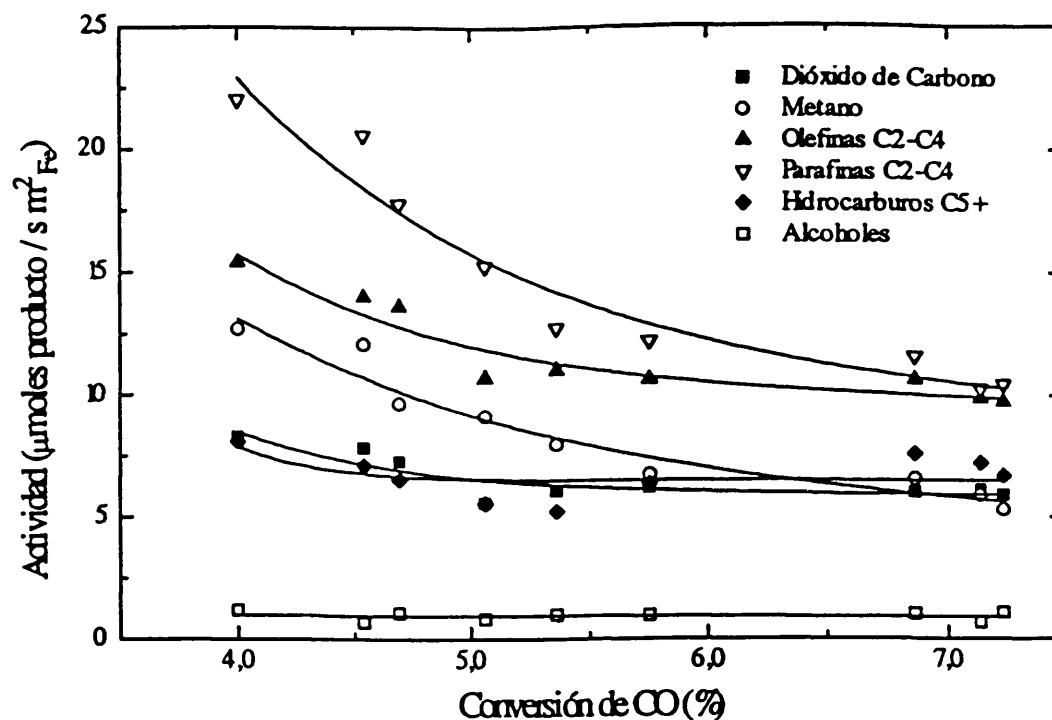


Figura 6.2.9. Variación de la actividad del sistema en función de la conversión de monóxido de carbono

Según se ha podido comprobar, la relación hierro/manganeso y el contenido metálico total del catalizador afectan al comportamiento catalítico del sistema, de forma que la función objetivo principal, la selectividad hacia olefinas ligeras  $C_2-C_4$ , presenta un ligero máximo en el intervalo estudiado. Aunque este máximo se produce sólo en las condiciones de operación estudiadas, se calculó la composición correspondiente a dicho máximo derivando parcialmente la expresión del modelo de segundo orden respecto al contenido en hierro y manganeso, obteniéndose como solución:

$$\%Fe = 9.60$$

$$\%Mn = 2.38$$

Se preparó un catalizador con esta composición para realizar el estudio de la activación y desactivación del sistema Mn/Fe/HZSM-5.

### 6.3.- ESTUDIO DE LAS ETAPAS DE ACTIVACION Y DESACTIVACION DEL CATALIZADOR

Con el fin de realizar un seguimiento de los fenómenos de activación y desactivación del catalizador objeto del presente estudio, se realizó una reacción de 100 horas de duración, procediéndose al análisis de los efluentes de reacción a intervalos regulares de tiempo. Los resultados de esta reacción se recogen en la tabla 5.4.

En las figuras 6.3.1, 6.3.2 y 6.3.3. se representa la evolución de los productos de reacción (hidrocarburos, parafinas y olefinas respectivamente), mientras que en la figura 6.3.4. se representa la variación de las conversiones de hidrógeno y monóxido de carbono con el tiempo. Pueden destacarse, entre otros, los siguientes fenómenos:

- i) En los primeros momentos de la activación no se producen olefinas ni hidrocarburos  $C_3^+$ , aunque sí se producen metano y parafinas. La producción de olefinas se inicia tras cinco horas de reacción, aumentando simultáneamente los hidrocarburos  $C_3^+$ . Por otro lado, la producción de parafinas gaseosas se reduce desde el inicio de la reacción.
- ii) En todos los casos las curvas de distribución de productos se estabilizan entre las 8 y las 10 horas de reacción, permaneciendo constantes a partir de ese momento, hasta que se alcanzan las 40-50 horas de reacción.
- iii) La conversión de monóxido de carbono se reduce bruscamente en las primeras 2 horas de reacción, y continúa reduciéndose ligeramente en las horas posteriores. La conversión de hidrógeno, en cambio, aumenta ligeramente para luego reducirse de forma paralela a la del CO.

iv) A partir de las 40-50 horas de reacción se observa, junto al decrecimiento de la conversión, una disminución en la selectividad a olefinas, al mismo tiempo que aumenta la producción de hidrocarburos saturados.

v) La selectividad hacia hidrocarburos  $C_5^+$  no se modifica hasta tiempos de reacción superiores.

Para explicar este comportamiento se procedió a la identificación de las fases presentes inicialmente en el catalizador, y en diferentes momentos de reacción: catalizador reducido, catalizador activado (12 h. de reacción) y catalizador desactivado (100 h. de reacción). Para ello se utilizó la técnica de difracción de rayos X.

En las figuras 6.3.5 a 6.3.8 se realizó una identificación detallada de las fases presentes en cada una de las mencionadas etapas del catalizador. Para ello se restó el difractograma correspondiente a la zeolita de los difractogramas del catalizador, lo que permitió una comparación más sencilla de las difracciones correspondientes a las fases presentes con los patrones JCPDS (figura 6.3.9).

Al proceder de este modo aparecen valores negativos de la señal para valores de  $2\theta$  próximos a  $45^\circ$ . Esto se debe a los fenómenos de desactivación de la zeolita: el bloqueo de los poros como consecuencia de la formación de coque implica la transformación del doblete característico de la zeolita en un solo pico, por lo que los difractogramas del soporte antes y después de la reacción no coinciden totalmente.

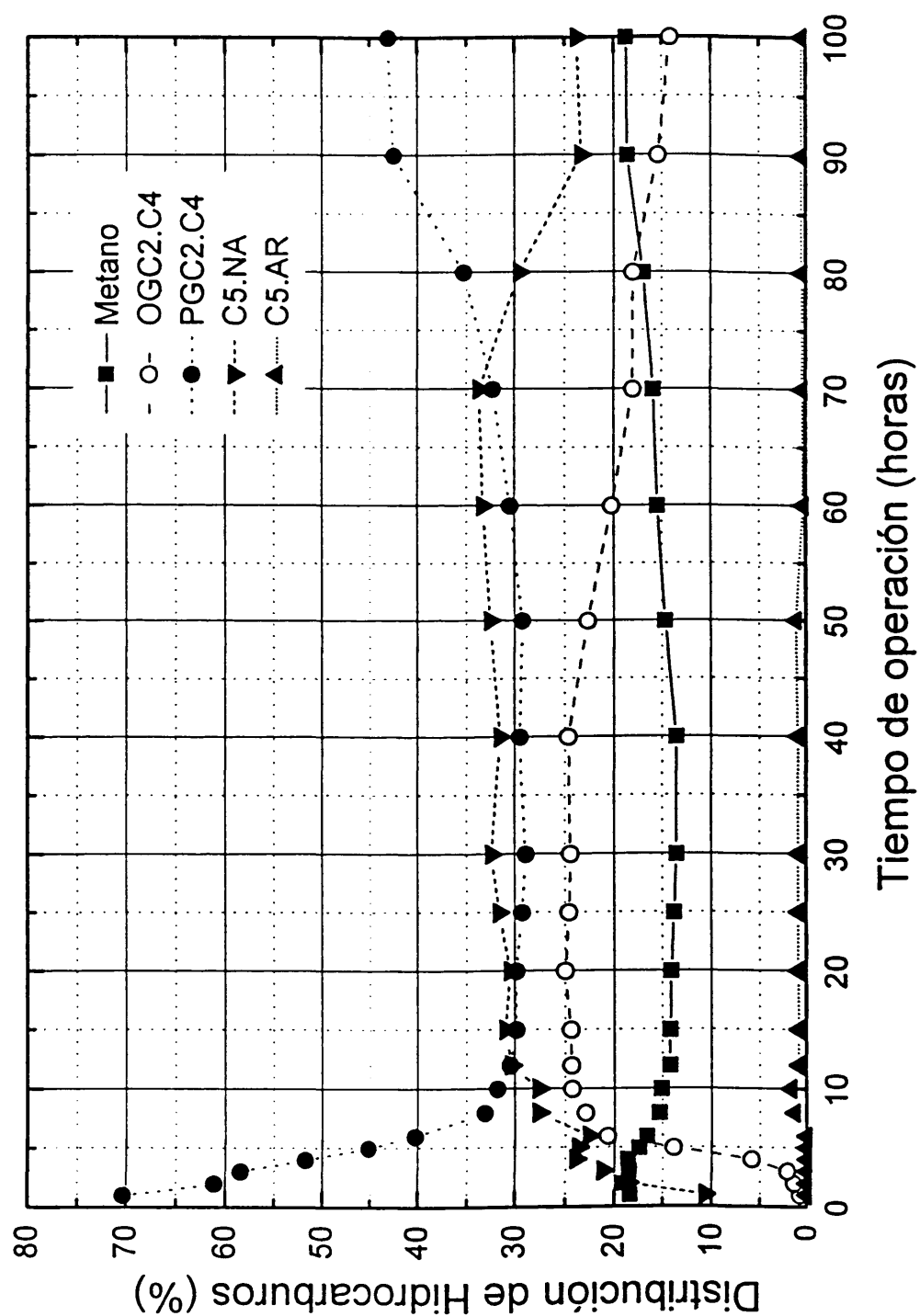


Figura 6.3.1.

Variación en la distribución de hidrocarburos con el tiempo

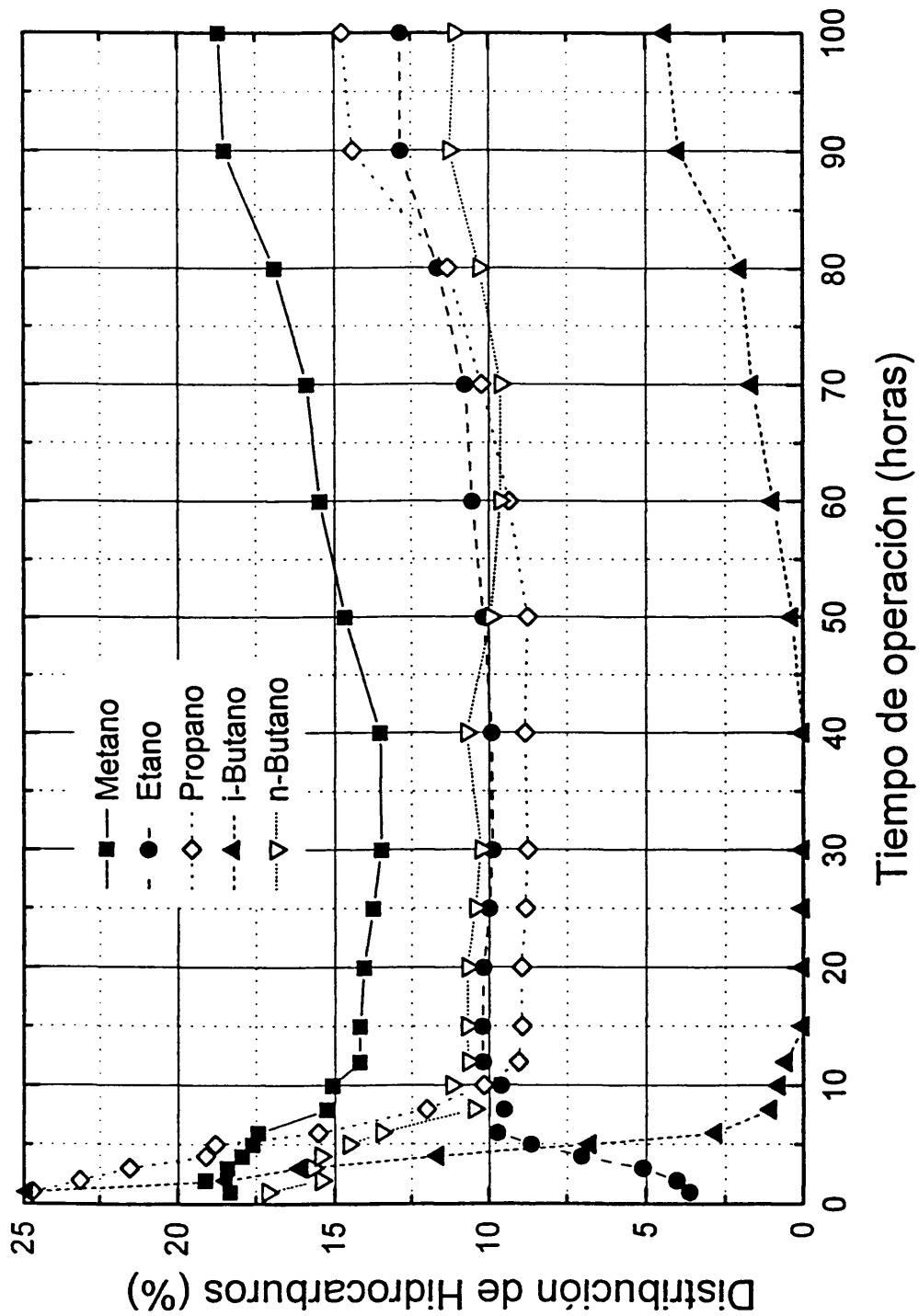


Figura 6.3.2.

Variación en la distribución de parafinas gaseosas con el tiempo



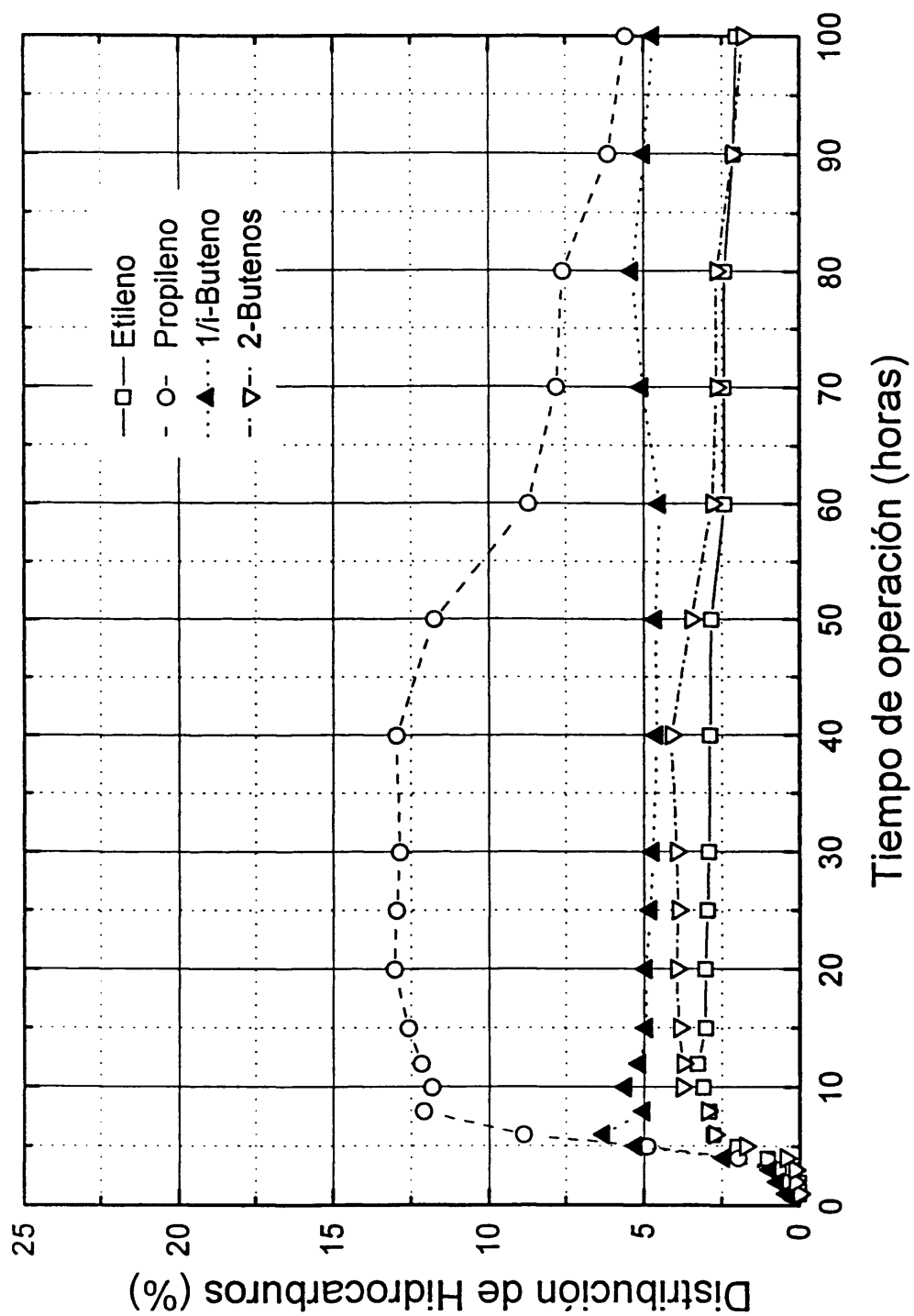


Figura 6.3.3.

Variación de la distribución de olefinas gaseosas con el tiempo

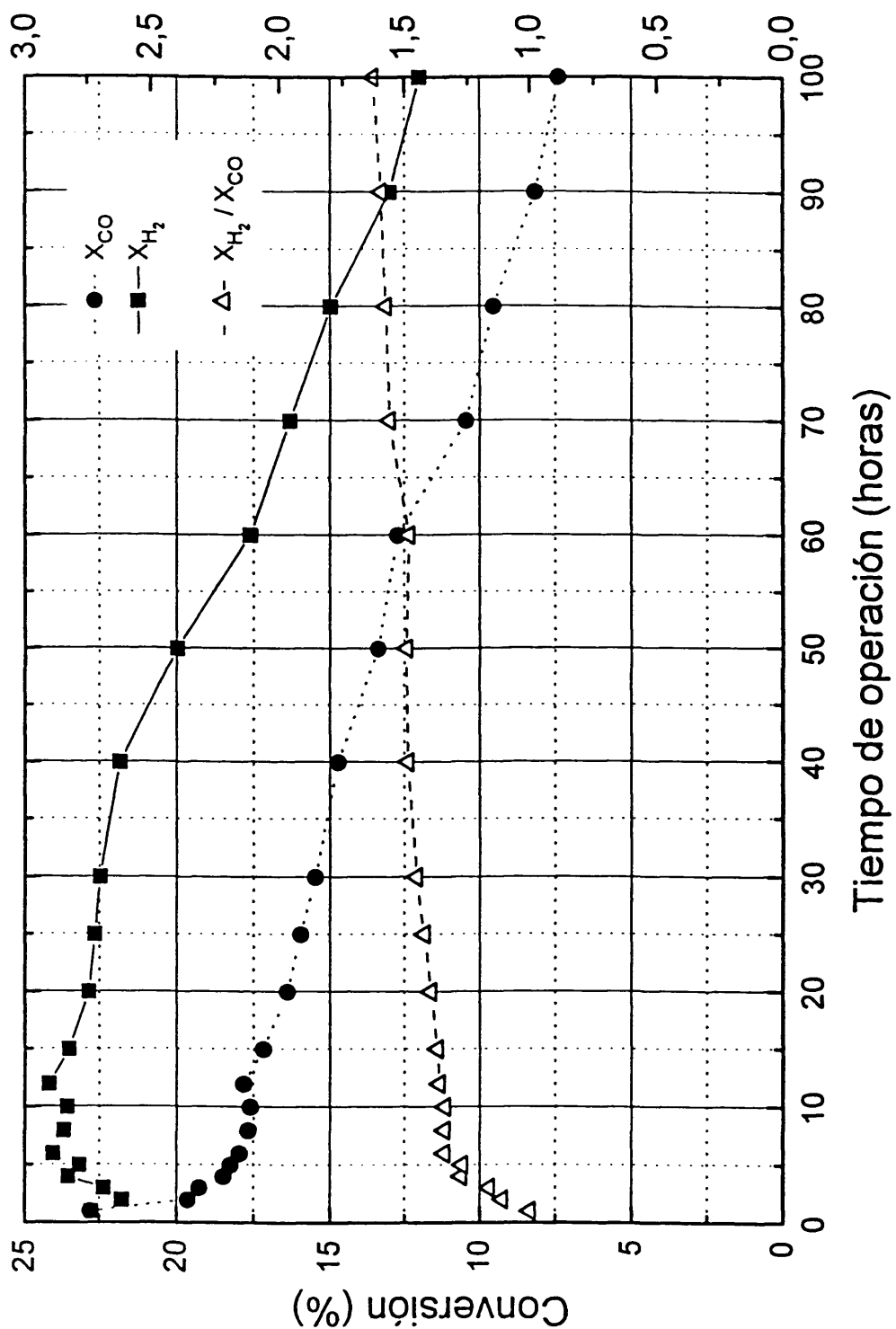


Figura 6.3.4.  
Variación de las conversiones con el tiempo

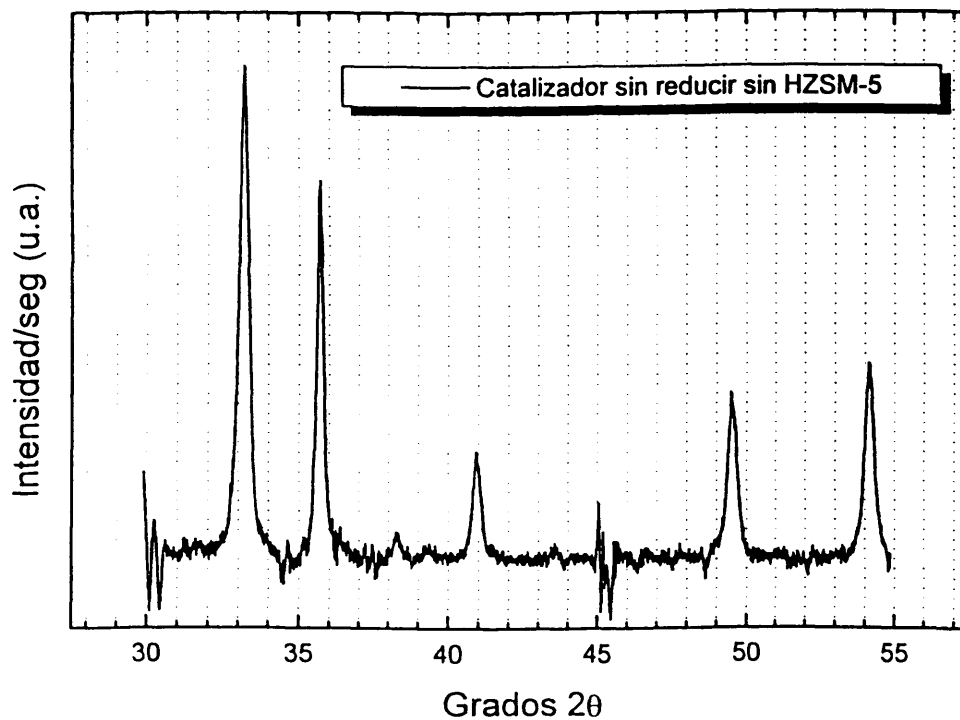
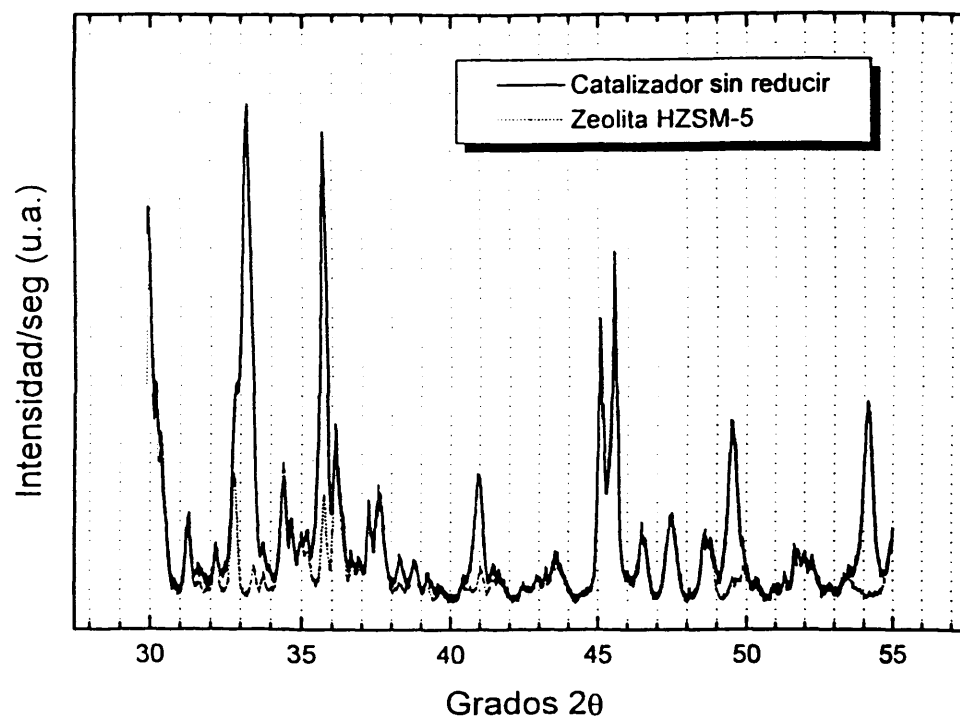


Figura 6.3.5.  
Difractograma del catalizador sin reducir

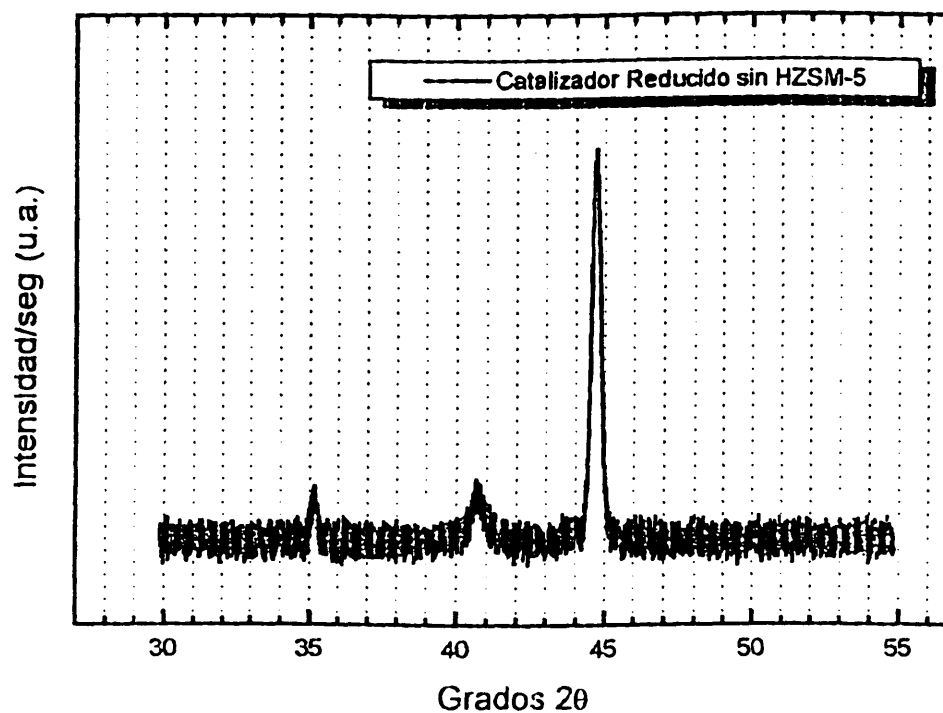
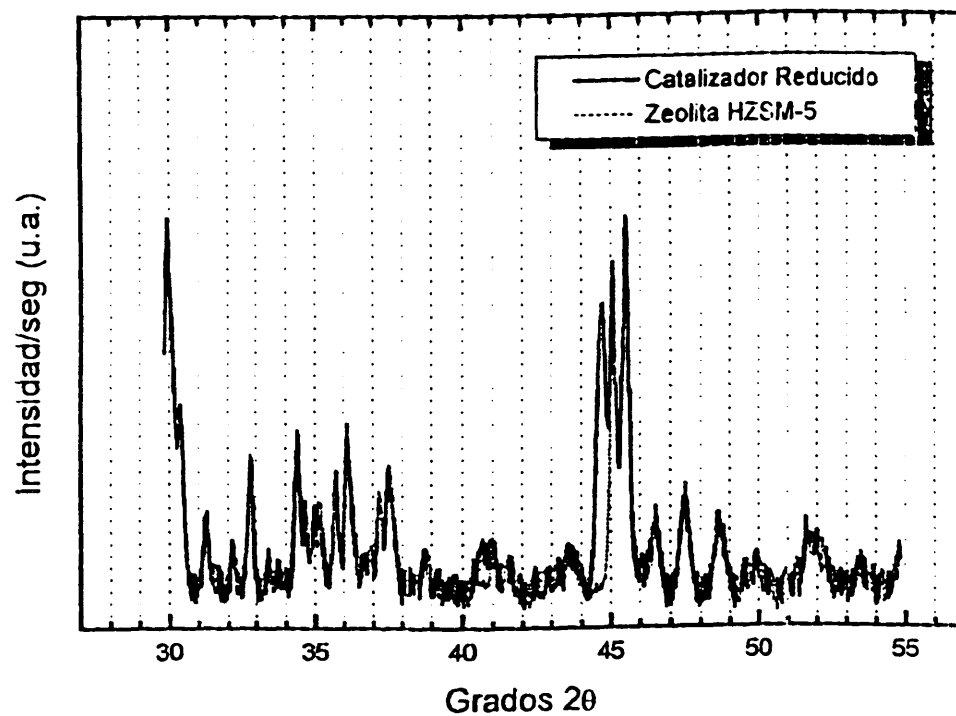


Figura 6.3.6.  
Difractograma del catalizador reducido

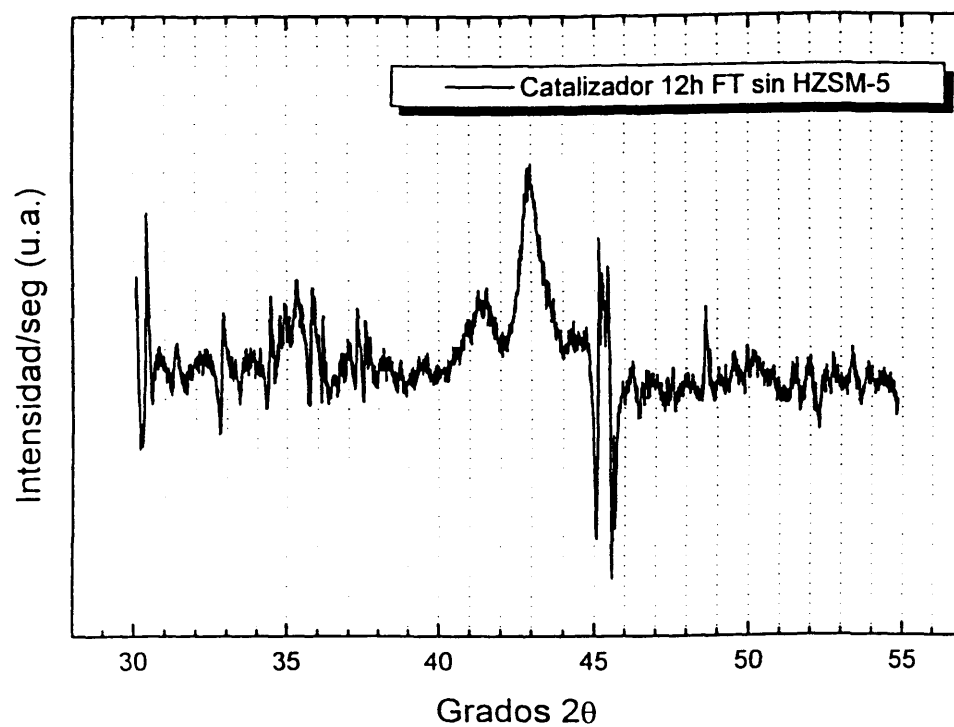
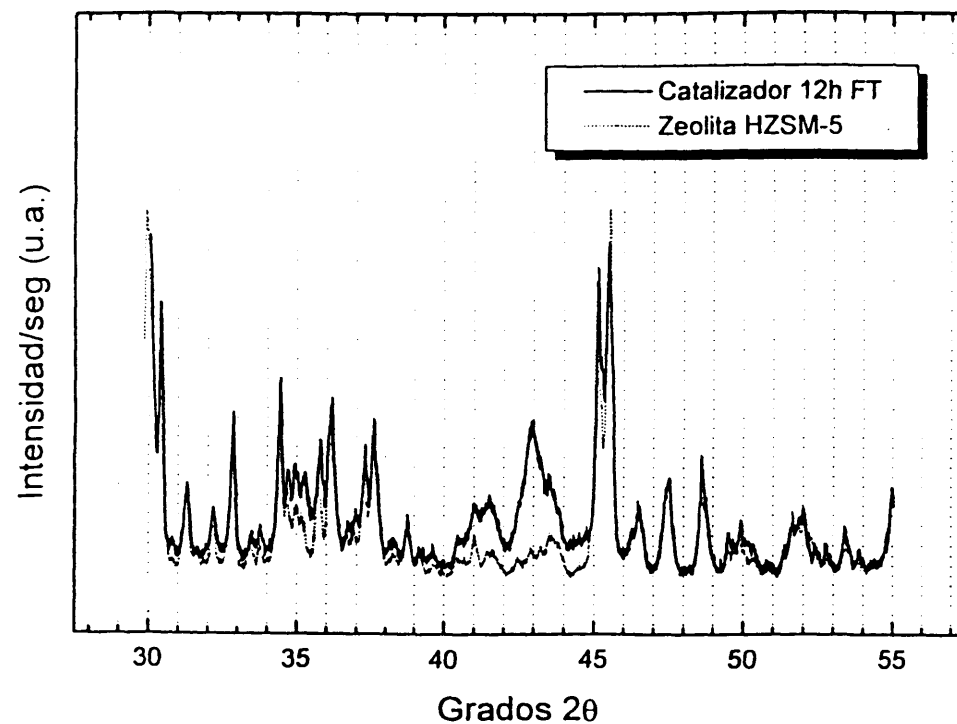
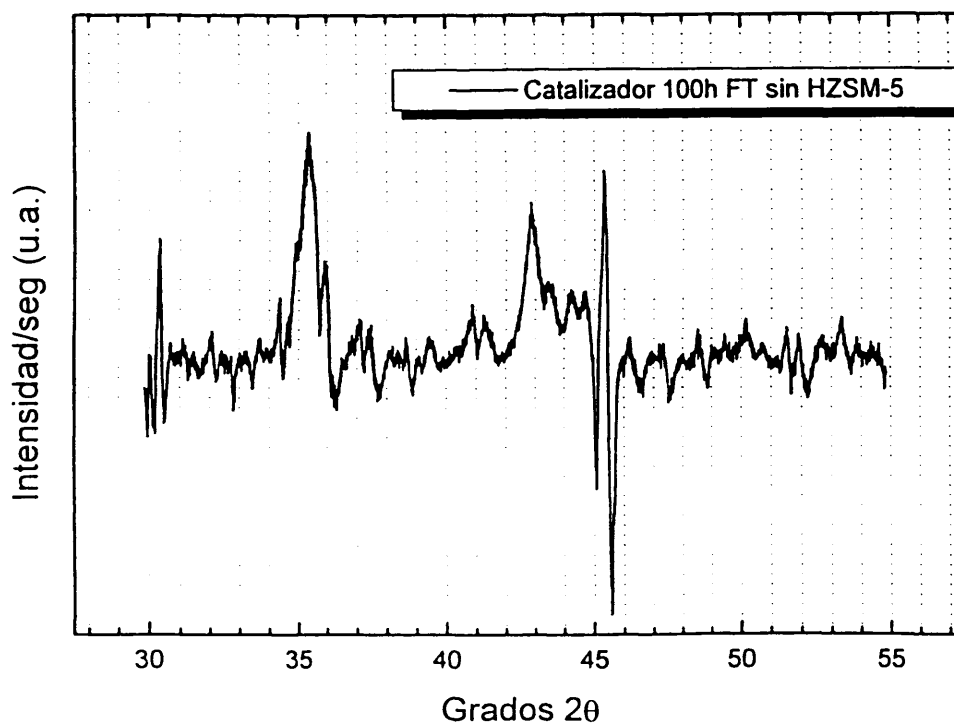
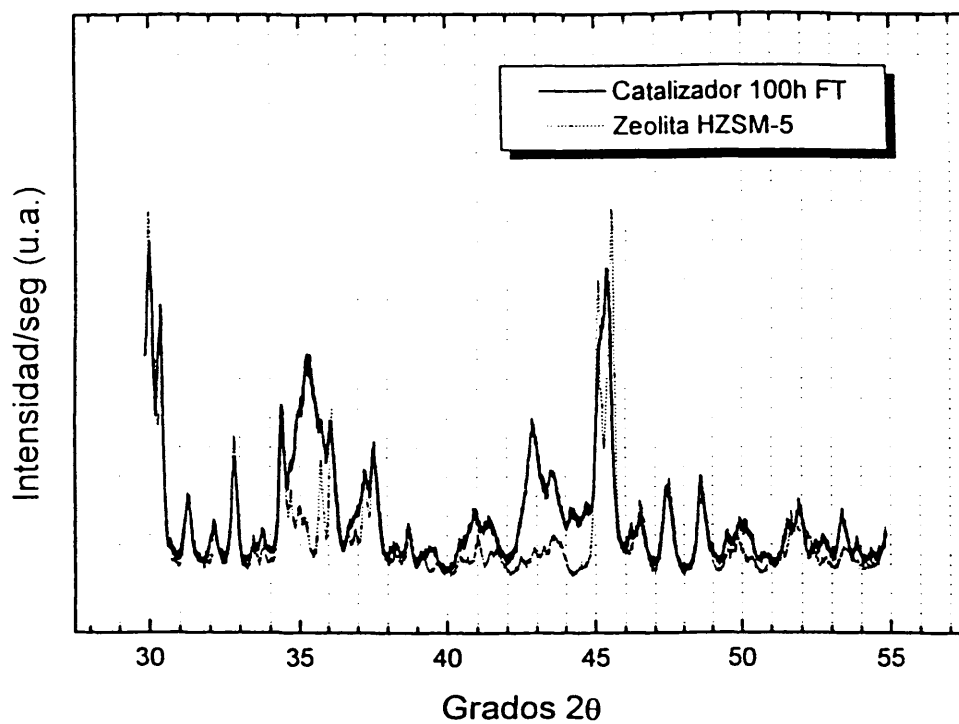


Figura 6.3.7.

Difractograma del catalizador tras 12 horas de reacción



*Figura 6.3.8.*

Difractograma del catalizador tras 100 horas de reacción

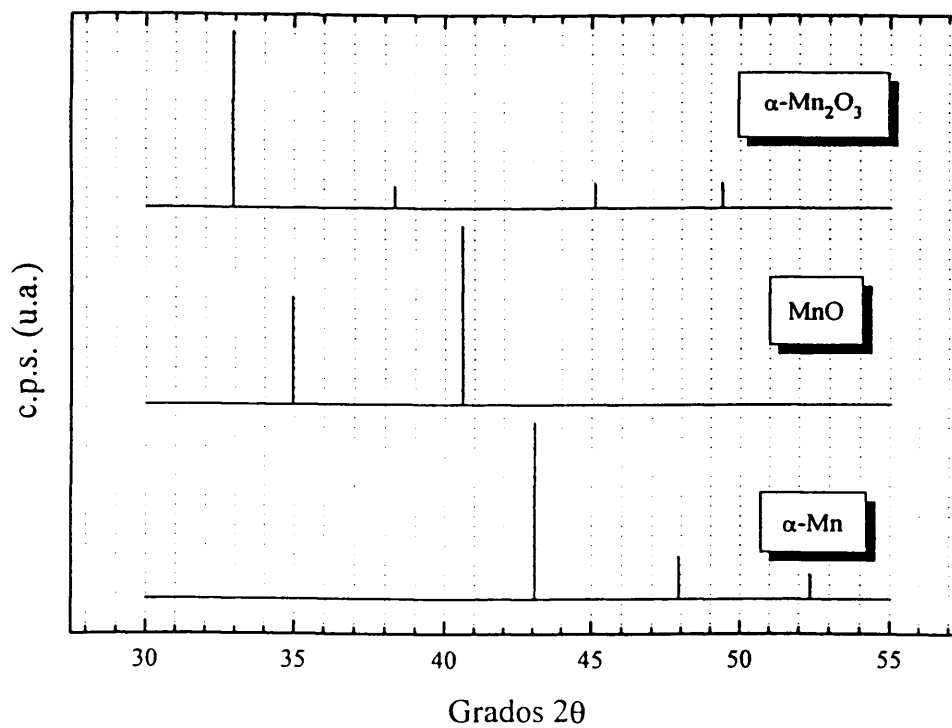
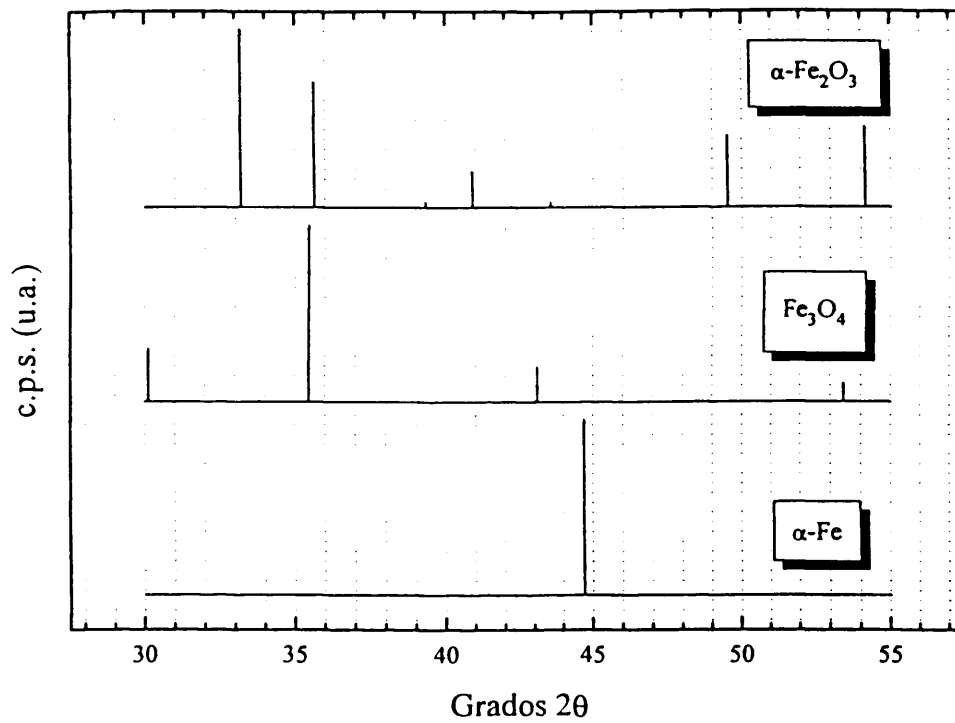


Figura 6.3.9  
Difractogramas patrón

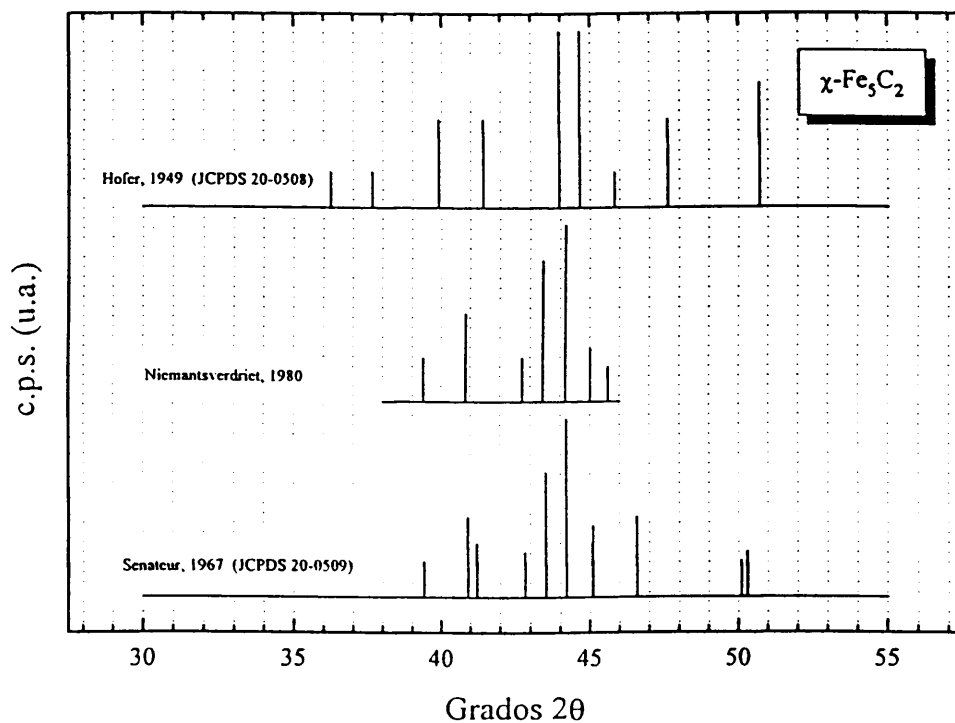
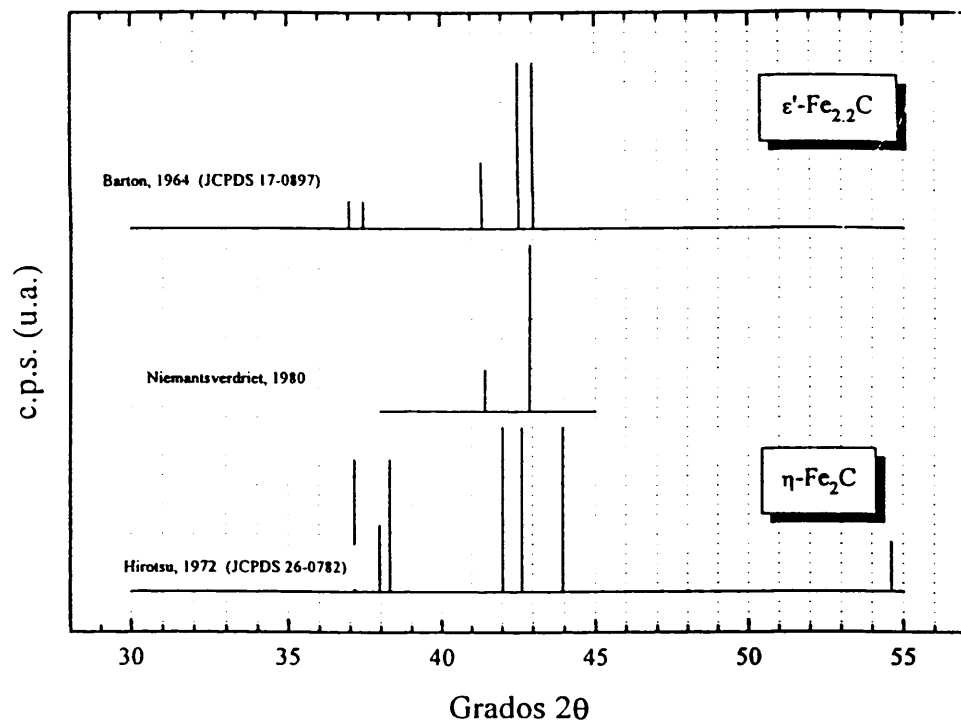


Figura 6.3.9.  
Difractogramas patrón (cont.)



En el catalizador sin reducir (figura 6.3.5.) se confirmó la presencia del hierro en forma del óxido  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y del manganeso como  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Como ya se ha indicado en apartados anteriores, las fases resultantes del proceso de reducción de los catalizadores Mn/Fe/HZSM-5 son  $\alpha\text{-Fe}$  y MnO. Si se comparan las figuras 6.3.5. y 6.3.6. puede apreciarse como las líneas de difracción correspondientes al óxido de hierro (III) desaparecen, siendo sustituidas por las del hierro metálico, mientras que las correspondientes al óxido de manganeso  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  son sustituidas por las del óxido de manganeso (II). No se aprecian restos de óxidos de hierro (ni  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ni FeO), ni reducción posterior del MnO a manganeso metálico.

La explicación de la ausencia de las fases mixtas detectadas por otros autores (espinelas) radica en el método de preparación empleado. Los catalizadores preparados en este estudio sufren calcinaciones intermedias entre las etapas de impregnación de las diferentes especies metálicas, por lo que antes de reducirse presentan las fases óxido claramente definidas.

Tras 12 horas de reacción (figura 6.3.7.), las difracciones principales observadas ( $41.5^\circ$  y  $43^\circ$ ) permiten identificar al carburo de hierro  $\epsilon'\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$  propuesto por Niemantsverdriet en 1980 como la fase activa en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Por último, al cabo de 100 horas de reacción, el difractograma del catalizador vuelve a variar: aunque se mantiene la difracción principal del carburo de hierro, desaparece el doblete característico de la zeolita y aparece la difracción característica del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 35.4^\circ$ ).

En general, cuando un catalizador metálico, másico o soportado, se expone a una mezcla de reacción conteniendo CO o

hidrocarburos a elevada temperatura se producen varias formas de depósitos carbonosos sobre la superficie del mismo. Este fenómeno, conocido con el nombre de carburización, presenta un interés especial en catalizadores de hierro, por ser bien conocida la tendencia de este metal a formar especies Fe-C durante la reacción de Fischer-Tropsch.

Normalmente, durante el periodo de activación los cambios de fases son continuos y muy rápidos, y su estudio requiere una caracterización más detallada de la realizada en este trabajo. No obstante, la identificación del carburo  $\varepsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C parece coincidir con los resultados propuestos por Niemantsverdriet en 1980.

Según este autor, la mezcla de carburos  $\varepsilon'$  y  $\chi$  (Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>) aparece inmediatamente después de desaparecer el hierro metálico. El tiempo necesario para la conversión completa de éste varía según las condiciones de operación, pero en dos horas la conversión del hierro en carburos suele ser completa. A partir de este momento se inicia la transformación de unas especies en otras, de forma que, al aumentar la cantidad de carbono presente en la superficie, la velocidad de difusión del mismo en el catalizador disminuye, llegando a formarse depósitos de carbono grafitico.

Tras 100 horas de reacción los depósitos carbonosos son tan importantes que llegan a bloquearse los poros de la zeolita (las dos líneas de difracción correspondientes a la zeolita HZSM-5 entre 44 y 46° son sustituidas por una única línea de difracción). Por otro lado, aparece una banda correspondiente a la especie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita), probablemente originada por oxidación de especies de hierro con el agua contenida en el producto de reacción, y que resulta practicamente inerte en la producción de carburos de hierro.

Las variaciones observadas en la distribución de productos pueden interpretarse de acuerdo con las transformaciones anteriormente descritas:

*i) Activación del catalizador*

En los primeros momentos de reacción el catalizador está constituido exclusivamente por hierro metálico. Su carácter altamente hidrogenante explicaría las elevadas selectividades hacia metano y parafinas.

A medida que transcurre el tiempo, comienza a formarse el carburo  $\epsilon'$ -Fe<sub>2</sub>C. Este carburo parece presentar una actividad menos hidrogenante, lo que explicaría el aumento en la selectividad hacia olefinas observado, y produce un rendimiento notablemente inferior en dióxido de carbono. El aumento en la producción de hidrocarburos C<sub>3</sub><sup>+</sup> sería una consecuencia lógica del aumento en la producción de olefinas, ya que este tipo de productos se obtiene por polimerización de alquenos en los centros ácidos de la zeolita principalmente.

La total carburización del hierro se habría producido transcurridas 10 horas de reacción. A partir de este momento, la distribución de productos se mantiene estable, hasta que, tras 40-50 horas de reacción, comienzan a apreciarse los efectos de la desactivación.

*ii) Desactivación del catalizador*

La desactivación del catalizador sería el resultado de dos efectos que se superponen. El primero de ellos se inicia con la reacción, y consiste en la deposición de coque sobre la zeolita. Estos depósitos pueden afectar tanto a la fase metálica como a los centros ácidos del soporte. En el primer caso, se vería afectada la conversión, mientras que en el segundo, al

modificarse el número de centros ácidos del soporte variaría la distribución de productos. Dado que ésta última se mantiene estable durante las primeras 40-50 horas de reacción, y que únicamente disminuye la conversión, éste debe ser el efecto predominante en este periodo.

El segundo efecto consiste en la oxidación de los carburos metálicos a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y sería el responsable del comportamiento catalítico del sistema a partir de las 50 horas de reacción. La formación de este óxido de hierro no solo supone la aparición de una especie altamente hidrogenante, sino que implica además la desaparición de los carburos a partir de los que se forma.

La reducción observada en la selectividad hacia olefinas se debería, por tanto, a una disminución de la proporción de los carburos que las generan, y a un aumento simultáneo de la proporción de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) capaz de hidrogenarlas. Este incremento de la actividad hidrogenante implica un aumento de la selectividad hacia parafinas gaseosas.

El último fenómeno observado, el descenso en la producción de hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono al superarse las 70 horas de reacción, sería consecuencia tanto de la mencionada disminución de la selectividad hacia olefinas, como de la progresiva y cada vez más importante reducción del número de centros ácidos del soporte, en los que tienen lugar las reacciones de polimerización.

## 7. CONCLUSIONES

---

Del presente trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- La actividad catalítica de los catalizadores Mn/Fe/HZSM-5 en la reacción de hidrogenación selectiva del gas de síntesis hacia olefinas gaseosas es función de la relación Mn/Fe incluida en su composición.

- La distribución de productos se ve modificada en la misma dirección ante un aumento del contenido en hierro o en manganeso. El aumento de los porcentajes de ambos metales incrementa la selectividad hacia olefinas y dióxido de carbono y provoca una disminución de la selectividad hacia parafinas gaseosas y metano.

- El efecto promotor del manganeso se debe fundamentalmente a su carácter básico, capaz de reducir por un lado la acidez del soporte, y por otro, modificar las fuerzas de

quimisorción del hidrógeno y del monóxido de carbono sobre el hierro, actuando básicamente como promotor químico-electrónico con efectos estructurales menos importantes.

- Con los catalizadores preparados se consigue una mejora de la reducibilidad respecto al óxido de hierro másico. Esta mejora se debe a la mayor dispersión alcanzada con el soporte zeolítico, pero aparentemente no depende de la incorporación de manganeso.

- El mecanismo de reducción del óxido de hierro se modifica al incorporar éste a la zeolita HZSM-5, pasándose de un mecanismo de reducción en dos etapas a un mecanismo en tres etapas que implica la estabilización del óxido de hierro FeO como etapa intermedia de reducción.

- Las variaciones en la distribución de productos asociadas al aumento del contenido en hierro pueden asociarse a los efectos negativos de la mayor cantidad de agua generada (consecuencia del aumento de la conversión) sobre la velocidad de reacción específica hacia hidrocarburos.

- La especie de hierro catalíticamente activa y selectiva hacia olefinas es el carburo de hierro  $\epsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C.

- La transformación completa del hierro metálico en el carburo  $\epsilon'$ -Fe<sub>2.2</sub>C requiere entre 10 y 12 horas de reacción en las condiciones empleadas. En este periodo la distribución de productos varía, aumentando la selectividad hacia olefinas e hidrocarburos de más de 5 átomos de carbono y disminuyendo la selectividad hacia parafinas gaseosas y metano.

- La desactivación del catalizador se debe a la superposición de dos fenómenos: la deposición de coque sobre los centros activos del catalizador (fase metálica y centros ácidos)

y la oxidación de los carburos catalíticamente activos a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

- La desactivación por deposición de coque se manifiesta casi desde el inicio de la reacción en una disminución paulatina de la conversión con el tiempo de reacción, sin que los efectos sobre los centros ácidos presentes en la zeolita (responsables principales de la polimerización de las olefinas gaseosas) se aprecien hasta transcurridas unas 70 horas de reacción.

- La oxidación de los carburos a magnetita, especie hidrogenante, tiene lugar hacia las 40-50 horas de reacción, lo que conduce a una menor producción de olefinas gaseosas (menor cantidad de carburos) y una mayor producción de compuestos más hidrogenados, como metano y parafinas gaseosas.



## 8. RECOMENDACIONES

---

Con objeto de completar el presente trabajo, se recomienda la realización de estudios en relación con los siguientes aspectos:

- Influencia del manganeso sobre la carburización del hierro, por medio de un análisis por carburización térmica programada.

- Estudios de desorción térmica programada de monóxido de carbono e hidrogeno sobre los catalizadores carburizados.

- Realización de un nuevo experimento de desactivación con gas de síntesis real, con el fin de establecer el efecto de las impurezas sobre los parámetros de reacción y el mecanismo de desactivación.

## 9. APÉNDICE

---

## **9.1.- METODO DE ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION**

### **9.1.1.- Análisis del efluente gaseoso**

La fase gaseosa está constituida en todos los casos por CO e H<sub>2</sub> no reaccionados, dióxido de carbono, agua, metano, etileno, etano, propileno, propano, butenos, butanos, pentenos, pentanos y hexanos. Esta se analizó por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo HEWLETT-PACKARD modelo HP-5880 A de las siguientes características:

- Cuatro portales de inyección.
- Dos válvulas de gases automáticas de 0.25 ml de capacidad.
- Dos detectores de conductividad térmica (TCD).
- Dos integradores HEWLETT-PACKARD HP-5880 A.
- Dos columnas empaquetadas de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diametro nominal, una de ellas de referencia y la otra de las siguientes características:

- . Longitud: 6m.
- . Relleno: Porapak Q 80/100 mallas ASTM.

El gas se introduce en la columna mediante inyección automática programada aproximadamente cada hora.

Se utilizaron las siguientes condiciones de análisis:

- Temperatura del portal de inyección: 200°C
- Temperatura del detector: 250°C
- Caudal de portador (He): 25 cm<sup>3</sup>/min.
- Programa de temperaturas del horno:

- . Temperatura inicial: 50°C.
- . Tiempo inicial: 5 min.
- . Velocidad de calefacción: 10°C/min.
- . Temperatura final: 210°C.
- . Tiempo final: 10 min.

Para el análisis cuantitativo de los productos gaseosos de reacción es preciso realizar previamente los calibrados correspondientes. En ellos se representa el peso de cada componente en mg frente a la respuesta en unidades de área. La ecuación correspondiente a la curva de calibrado del H<sub>2</sub> es la siguiente:

$$\text{Peso de gas} = 0.1387 (\text{área} - 2290)^{0.56946}$$

Para el análisis de los demás componentes, dado que la respuesta presentaba una dependencia lineal con respecto a las cantidades en mg, se utilizaron los factores de respuesta que se representan en la tabla 9.1.

Tabla 9.1.

Factores de respuesta utilizados en los análisis de gases

| Componente          | Factor de respuesta |
|---------------------|---------------------|
| Agua                | 1.9090              |
| Monóxido de carbono | 1.9722              |
| Dióxido de carbono  | 2.4630              |
| Metano              | 1.3882              |
| Etileno             | 1.7392              |
| Etano               | 1.7514              |
| Propileno           | 1.9348              |
| Propano             | 1.9589              |
| 1/i-buteno          | 1.9684              |
| 2-butenos           | 1.8864              |
| i-butano            | 2.0147              |
| n-butano            | 1.9578              |
| Pentenos            | 1.9654              |
| Pentanos            | 1.9654              |
| Hexenos             | 1.9961              |
| Hexanos             | 1.9961              |
| Metanol             | 1.5627              |
| Etanol              | 1.6746              |
| i-propanol          | 1.8073              |
| n-propanol          | 1.8344              |

160

**9.1.2.- Análisis del efluente líquido****i) Hidrocarburos líquidos**

La mezcla de hidrocarburos líquidos obtenidos en la reacción, se analizó por cromatografía de gases, también en un cromatógrafo HEWLETT-PACKARD HP-5880A. Para este análisis se utilizó una columna de acero inoxidable de 3 m de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro nominal, conteniendo como fase activa un 10% de UCW sobre Chromosorb P AW 80/100 mallas ASTM. Las condiciones de análisis utilizadas fueron las siguientes:

- Detector de ionización de llama.
- Temperatura del portal de inyección: 200°C.
- Temperatura del detector: 250°C.
- Caudal de portador (He): 25 cm<sup>3</sup>/min.
- Programa de temperaturas del horno:
  - . Temperatura inicial: 50°C
  - . Tiempo inicial: 5 min
  - . Velocidad de calefacción: 15°C
  - . Temperatura final: 200°C
  - . Tiempo final: 15 min

La identificación de los picos se realizó a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras, mediante inyección de un juego de muestras patrón suministrado por ALLTECH ASSOCIATE.

El análisis cuantitativo se llevó a cabo considerando los factores de respuesta de los distintos productos de reacción relativos al benceno, cuyos valores se recogen en la tabla 9.2. Dada la similitud de los factores de respuesta de los distintos hidrocarburos y el elevado número de componentes de la mezcla líquida, se consideró un factor de respuesta unidad común a todos ellos. El error cometido con esta simplificación carece de



importancia, ya que el objetivo del análisis es estimar el porcentaje de aromáticos dentro de los hidrocarburos líquidos.

Tabla 9.2.

Factores de respuesta relativos al benceno utilizados en el análisis de líquidos

| Compuesto       | Factor de respuesta relativo al benceno |
|-----------------|---|
| Butanos         | 1.112                                   |
| Butenos         | 1.075                                   |
| Pentanos        | 1.105                                   |
| Hexanos         | 1.075                                   |
| Benceno         | 1.100                                   |
| Heptanos        | 1.075                                   |
| Tolueno         | 1.008                                   |
| Octanos         | 1.096                                   |
| Xilenos         | 1.018                                   |
| Etil-benceno    | 1.016                                   |
| C <sub>9</sub>  | 1.075                                   |
| C <sub>10</sub> | 1.075                                   |
| C <sub>11</sub> | 1.070                                   |

ii) Fase acuosa

Para el análisis de la fase acuosa se utilizó el cromatógrafo y la columna empleados en el análisis de los hidrocarburos líquidos, variándose únicamente las condiciones de análisis:

- Detector de ionización de llama.
- Temperatura del portal de inyección: 200°C
- Temperatura del detector: 250°C
- Caudal de portador (He): 25 cm<sup>3</sup>/min
- Programa de temperaturas del horno:
  - . Isotermo (270°C)

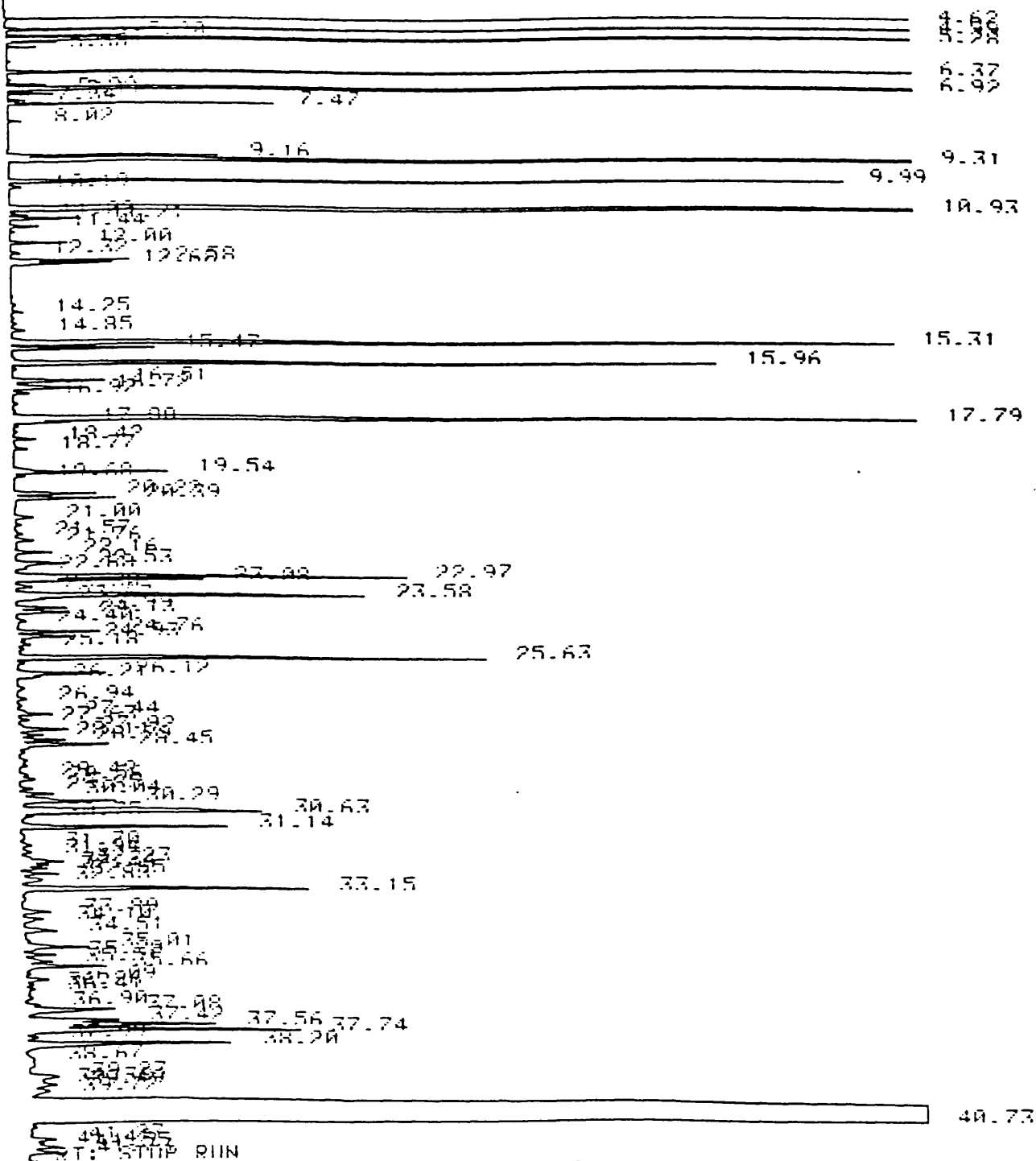
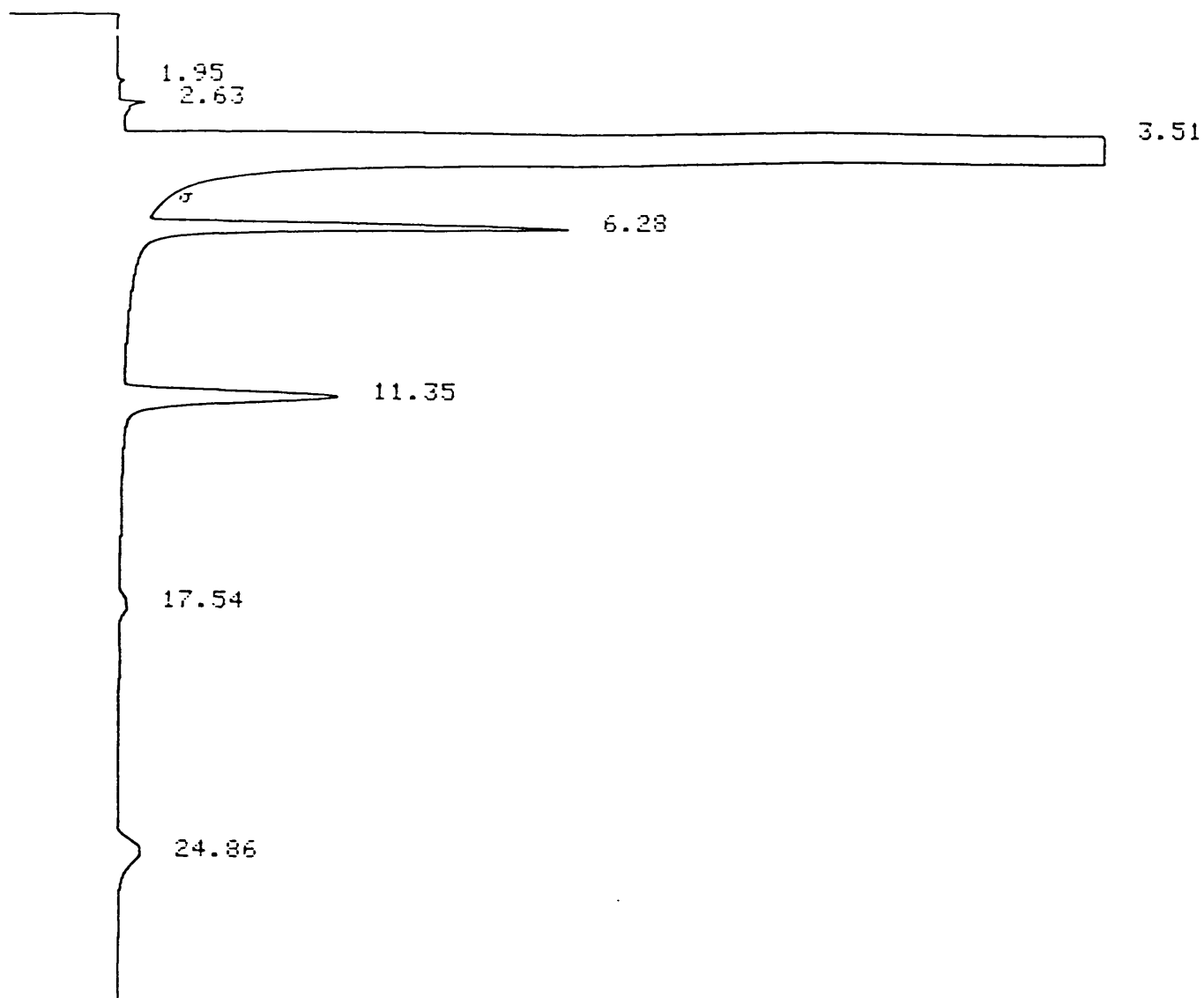


Figura 9.2.

Ejemplo de cromatograma de hidrocarburos líquidos



*Figura 9.3.*  
Ejemplo de cromatograma de la fase acuosa

## 9.2.- CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Para la caracterización de los catalizadores se emplearon varias técnicas, las cuales se exponen a continuación.

### 9.2.1.- Difracción de Rayos-X (XRD)

La medida de la cristalinidad de las zeolitas sintetizadas, así como la identificación de las fases cristalinas de metal soportado en el catalizador y la determinación del tamaño de partícula de las mismas, se llevó a cabo por difracción en polvo de rayos X, mediante un difractómetro de polvo SIEMENS KRISTALLOFLEX D500, provisto de contador de centelleo y cristal analizador de FNa. La radiación utilizada fue la  $K\alpha$  del Cu con filtro de Ni y una potencia de excitación de 40 kV y 20 mA. El difractómetro está conectado a un microordenador DACO-MP V2.1 con salida gráfica de resultados a través de una impresora LETTERWRITER 100 y a un ordenador INVES PC XT para la recogida y tratamiento de los datos del difractograma. De acuerdo con la finalidad de los difractogramas se fijaron los siguientes parámetros:

- *Identificación de fases cristalinas*

- Tamaño de paso:  $0.02^\circ$  de  $2\theta$ .
- Tiempo de conteo por paso: 2 s.
- Escala eje X:  $1^\circ/\text{cm}$ .
- Escala eje Y: 40 pulsos/cm.

- *Determinación del tamaño de partícula*

- Tamaño de paso:  $0.001^\circ$  de  $2\theta$
- Tiempo de conteo por paso: 1 s.
- Escala eje X:  $0.05^\circ/\text{cm}$ .
- Escala eje Y: 10 pulsos/cm.

**9.2.2.- Reducción y desorción térmica programada (TPR y TPD)****a) Reducción térmica programada (TPR)**

La reducción térmica programada permite calcular el número de especies reducibles presentes en el catalizador, y revela la temperatura a la que la reducción tiene lugar. Un aspecto importante del análisis por TPR es que las muestras no necesitan ninguna característica especial, salvo contener especies reducibles. La reducción térmica programada se inicia haciendo pasar el gas de análisis (generalmente  $H_2$  en un gas portador inerte como Ar o  $N_2$ ) a través de la muestra, normalmente a temperatura ambiente. Mientras el gas fluye, la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo, y el consumo de  $H_2$  por adsorción/reacción es registrado. Se determinan los cambios en la concentración de la mezcla de gases. Esta información permite calcular el volumen de  $H_2$  consumido.

**b) Desorción térmica programada (TPD)**

La desorción térmica programada permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas.

Una vez la muestra ha sido desgasificada, reducida, o tratada de otro modo, se hace pasar a través de la muestra una corriente de un determinado gas que interacciona con los centros activos. La desorción térmica programada se inicia elevando la temperatura linealmente con el tiempo, mientras una corriente de un gas inerte fluye a través de la muestra.

A una determinada temperatura se sobrepasa la energía de activación; de esta manera, el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se rompe y las especies adsorbidas se desorben. Si hay

diferentes metales activos presentes, generalmente se desorberán a diferentes temperaturas. Las moléculas desorbidas se incorporan a la corriente de gas inerte y son conducidas al detector que mide la concentración de gas. El volumen de especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico y la temperatura a la que las especies se desorben permite obtener el número y la fuerza de los centros activos.

Para la realización de los análisis se utilizó el TPD/TPR 2900 Analyzer de Micromeritics. El equipo consta de un sistema de control de temperatura de las líneas de gases, del detector de conductividad térmica y las válvulas (rango de temperaturas desde T ambiente a 250°C); un sistema de control de temperatura para el horno, que permite la realización de rampas de temperatura; medidores de flujo; panel de control de la presión y flujo de gas, y de las correspondientes entradas y salidas para gases y vapor. En la figura 9.4. se representa el diagrama de flujo del equipo.

#### *c) Condiciones de operación*

En primer lugar se llevó a cabo la reducción térmica programada de las muestras, realizándose posteriormente sobre las muestras reducidas seleccionadas la desorción térmica del hidrógeno adsorbido. Las condiciones empleadas en la realización de los análisis se recogen en las tablas 9.3. y 9.4.

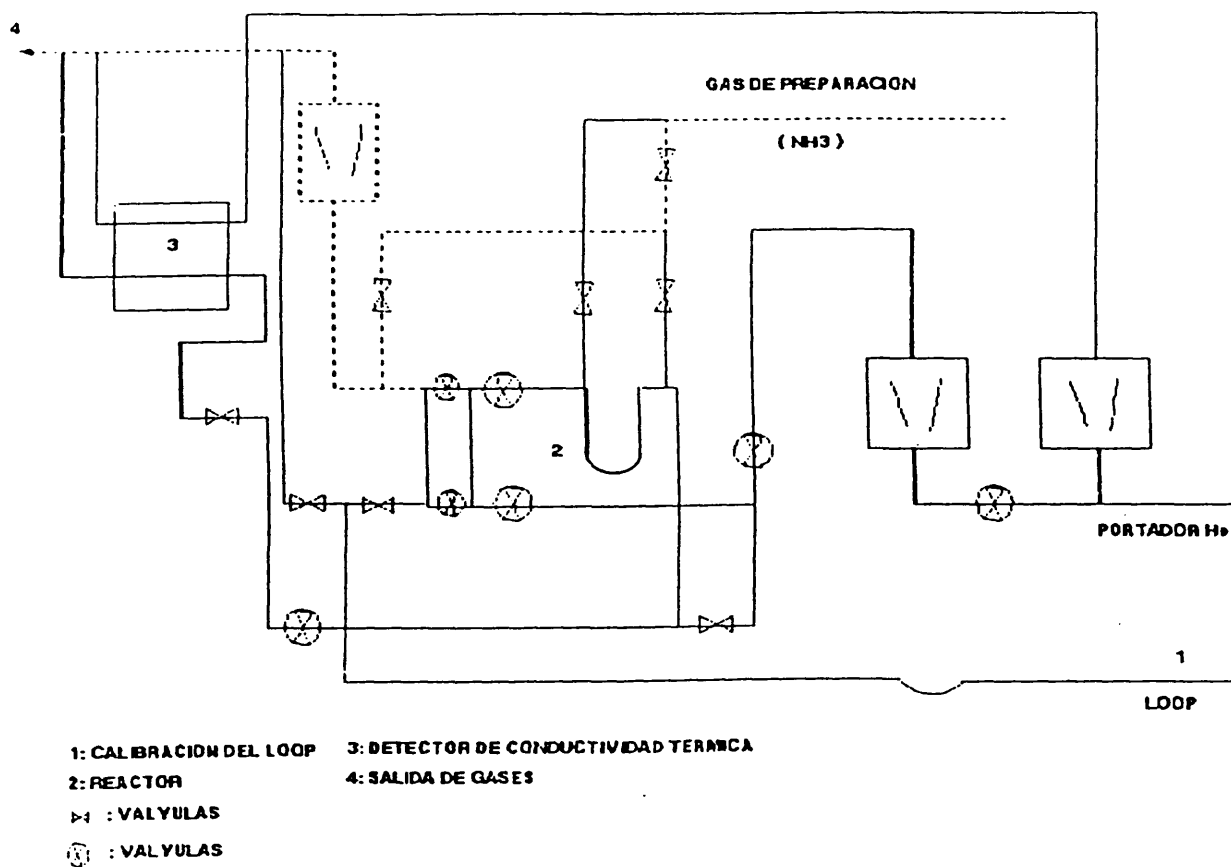


Figura 9.4.  
 Diagrama de flujo del TPD/TPR 2900

Tabla 9.3.  
Condiciones de reducción

|                     | Desgasificación | Reducción         |
|---------------------|-----------------|-------------------|
| Gas                 | Ar              | Ar/H <sub>2</sub> |
| Programa de T       |                 |                   |
| T <sub>0</sub> (°C) | 50              | 50                |
| Rampa (°C/min)      | 15              | 10                |
| T <sub>f</sub> (°C) | 550             | 550               |
| Tiempo (min)        | 15              | 15                |

Tabla 9.4.  
Condiciones de desorción

|                     | Saturación        | Des. Física | Des. Química |
|---------------------|-------------------|-------------|--------------|
| Gas                 | Ar/H <sub>2</sub> | Ar          | Ar           |
| Programa de T       |                   |             |              |
| T <sub>0</sub> (°C) | Isoterma          | Isoterma    | 200          |
| Rampa (°C/min)      | (200°C)           | (200°C)     | 10           |
| T <sub>f</sub> (°C) |                   |             | 550          |
| Tiempo (min)        | 15                | 60          | 15           |



### 9.3.- CALCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

Como ejemplo, a continuación se detallan los cálculos correspondientes al experimento E-3 (recogido en la tabla 5.1 ; "Replicaciones del punto central").

Las condiciones de operación empleadas fueron las siguientes:

- Tipo de catalizador: Mn, Fe soportado sobre HZSM-5
- Composición del catalizador:  $W_{Fe} = 8\%$   $W_{Mn} = 2\%$
- Peso de catalizador:  $W = 2.1888 \text{ g}$
- Temperatura de reacción:  $T_R = 260^\circ\text{C}$
- Presión de reacción:  $P_R = 21 \text{ bar}$
- Caudal de CO por g. de cat:  $M/W = 17.85 \text{ mol/h.kg}$
- Relación molar CO/H<sub>2</sub> alimentada:  $\text{CO/H}_2 = 1$
- Relación molar inerte/alimento:  $\text{He}/(\text{CO}+\text{H}_2) = 0$

Una vez finalizado el experimento se recogieron los líquidos producidos para ser analizados. Las cantidades recogidas fueron:

- Peso de agua líquida:  $W_{H_2O(l)} = 2.2948 \text{ g}$
- Peso de hidrocarburos líquidos:  $W_{HC(l)} = 0 \text{ g}$

En las tablas 9.5 y 9.6 se recoge la media de los resultados de los análisis de los gases efluentes durante la reacción y los de los hidrocarburos líquidos respectivamente. Aunque la determinación de los aromáticos es bastante fiable, no lo es tanto la correspondiente al resto de los hidrocarburos líquidos, dada la imposibilidad de identificar los numerosos compuestos presentes. La asignación un tanto arbitraria de los distintos picos del cromatograma a un determinado grupo de hidrocarburos, sirve tan solo para realizar los balances de materia, en átomo gramo de C e H, de las reacciones, sin que los

cambios en el porcentaje de estos grupos tenga mayor influencia en los parámetros de reacción elegidos, o en el tipo de distribución de productos utilizado.

Conocida la composición del elfuente gaseoso se calcula facilmente su peso molecular medio:

$$\text{Peso molecular medio de gases: } PM = 15.8073$$

que junto a la presión atmosférica, la temperatura ambiente y el caudal volumétrico de salida, permiten calcular el caudal másico de gases efluentes:

$$\text{Caudal másico de gases efluentes: } M_g = 4.6114 \text{ g/h}$$

A partir de las cantidades de agua e hidrocarburos líquidos recogidos se calculan los caudales correspondientes:

$$\text{Caudal másico de agua líquida: } M_a = 0.1756 \text{ g/h}$$

$$\text{Caudal másico de hidrocarburos líquidos: } M_l = 0 \text{ g/h}$$

Por tanto el caudal másico total de salida del sistema de reacción resulta:

$$\text{Caudal másico de salida: } M_s = 4.7870 \text{ g/h}$$

El cálculo del caudal másico de alimentación es inmediato conocidos los caudales molares medios en condiciones normales de CO y H<sub>2</sub> alimentados al sistema:

$$\text{Caudal másico de entrada: } M_E = 4.8001 \text{ g/h}$$

Comparando el caudal másico de entrada con el de salida se obtiene el error cometido en el balance de materia:

$$\varepsilon = 0.23\%$$

Tabla 9.5.  
Análisis del gas efluente

| Componente       | %Peso  |
|------------------|--------|
| H <sub>2</sub>   | 6.011  |
| CO               | 89.564 |
| H <sub>2</sub> O | 1.056  |
| CO <sub>2</sub>  | 1.128  |
| metanol          | 0.128  |
| etanol           | 0.000  |
| i-propanol       | 0.000  |
| n-propanol       | 0.000  |
| metano           | 0.519  |
| etileno          | 0.064  |
| etano            | 0.261  |
| propileno        | 0.347  |
| propano          | 0.246  |
| 1/i-buteno       | 0.066  |
| 2-buteno         | 0.152  |
| i-butano         | 0.000  |
| n-butano         | 0.257  |
| pentanos         | 0.000  |
| pentenos         | 0.264  |
| hexanos          | 0.000  |
| hexenos          | 0.000  |

**Tabla 9.6.**  
Análisis medio de la fase acuosa

| Componente | %Peso  |
|------------|--------|
| agua       | 97.689 |
| metanol    | 1.148  |
| etanol     | 0.961  |
| i-propanol | 0.000  |
| n-propanol | 0.202  |

El cálculo de la composición global del efluente se realiza sumando el contenido del componente i en cada una de las fracciones, es decir, el producto de su fracción másica por el caudal másico de la fracción considerada, y dividiendo entre el caudal total del efluente:

$$x_i = \frac{x_{ig}m_g + x_{ia}m_a + x_{il}m_l}{m_g + m_a + m_l} 100$$

En la tabla 9.7. se recogen los datos relativos a la composición global del efluente calculada por este método, y a la distribución de productos, calculada a partir de ésta dividiendo el contenido de cada uno de ellos en el efluente entre el total de productos.

A partir de la composición global del efluente se han realizado balances en átomo gramo de carbono, oxígeno e hidrógeno, calculándose el error relativo en estos balances según la expresión:

$$\epsilon = \frac{\sum (X_{iE} \cdot n_i / PM_i) - \sum (X_{iS} \cdot n_i / PM_i)}{\sum (X_{iS} \cdot n_i / PM_i)} 100$$

donde  $X_{iE}$  y  $X_{iS}$  son los porcentajes en peso de  $i$  a la entrada y a la salida respectivamente, y  $n_i$  es el número de átomos gramo de carbono, oxígeno o hidrógeno por mol de  $i$ . Los errores así calculados son:

$$\varepsilon_C = 1.25 \%$$

$$\varepsilon_O = 1.56 \%$$

$$\varepsilon_H = -1.39 \%$$

La conversión del monóxido de carbono es el cociente entre el CO convertido y el CO alimentado, determinándose mediante la siguiente expresión:

$$x_{CO} = \frac{X_{COe} - X_{COs}}{X_{COe}} 100$$

de donde la conversión de monóxido de carbono resulta:

$$\text{Conversión de CO: } x_{CO} = 5.48\%$$

Análogamente, la conversión de hidrógeno se determina mediante la expresión:

$$x_{H_2} = \frac{X_{H_2e} - X_{H_2s}}{X_{H_2e}} 100$$

de donde la conversión de hidrógeno resulta:

$$\text{Conversión de H}_2: x_{H_2} = 9.96$$

Tabla 9.7.

Composición global del efluente y distribución de productos

| Producto                           | Composición |        | D. de producto |        |
|------------------------------------|-------------|--------|----------------|--------|
|                                    | %W          | %moles | %W             | %moles |
| H <sub>2</sub>                     | 5.87        | 46.25  | --             | --     |
| CO                                 | 88.34       | 50.10  | --             | --     |
| H <sub>2</sub> O                   | 2.42        | 2.13   | 41.83          | 58.41  |
| CO <sub>2</sub>                    | 1.07        | 0.39   | 18.53          | 10.59  |
| metanol                            | 0.07        | 0.03   | 1.22           | 0.95   |
| etanol                             | 0.04        | 0.01   | 0.62           | 0.34   |
| i-propanol                         | 0.00        | 0.00   | 0.00           | 0.00   |
| n-propanol                         | 0.01        | 0.50   | 0.13           | 0.05   |
| metano                             | 0.50        | 0.04   | 8.68           | 13.60  |
| etileno                            | 0.06        | 0.14   | 1.10           | 0.98   |
| etano                              | 0.26        | 0.13   | 4.44           | 3.72   |
| propileno                          | 0.34        | 0.09   | 5.90           | 3.53   |
| propano                            | 0.24        | 0.06   | 4.19           | 2.39   |
| butenos                            | 0.21        | 0.06   | 3.72           | 1.67   |
| butanos                            | 0.25        | 0.01   | 4.38           | 1.89   |
| C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> NA | 0.30        | 0.06   | 5.25           | 1.86   |
| C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> AR | 0.00        | 0.00   | 0.00           | 0.00   |
| C <sub>13</sub> +                  | 0.00        | 0.00   | 0.00           | 0.00   |
| TOTAL                              | 100         | 100    | 100            | 100    |

El rendimiento se define como el cociente entre los átomos gramo de C transformados en el producto *i* y los átomos gramo de C alimentados, mientras que la selectividad hacia el producto *i* se calcula como el cociente entre los átomos gramo de C de *i* y los átomos gramo de C convertidos. La transformación de moles a átomos gramo de C es evidente y permite realizar los calculos de selectividades y rendimientos de forma directa. Los resultados obtenidos, repartidos por fracciones, se muestran en la tabla 9.8.

Tabla 9.8.  
Parámetros de reacción

| Producto                                 | Rendimiento (%) | Selectividad (%) |
|--|-----------------|------------------|
| Alcoholes                                | 0.13            | 14.35            |
| CO <sub>2</sub>                          | 0.79            | 2.33             |
| Metano                                   | 0.97            | 17.75            |
| Parafinas C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> | 1.54            | 25.10            |
| Olefinas C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>  | 1.38            | 28.18            |
| HC C <sub>5</sub> +                      | 0.67            | 12.29            |
| TOTAL                                    | 5.48            | 100.00           |

#### 9.4.- DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS

La determinación de la influencia de una serie de variables independientes (factores) sobre una o más variables dependientes (respuestas) y la optimación de estas últimas, tanto en procesos industriales como en investigación a escala de laboratorio, implica en la mayoría de los casos, la realización de una serie de experimentos que convenientemente planificados permiten obtener la información requerida con el mínimo coste y tiempo.

El método clásico de diseño de experimentos consiste en fijar el valor de todas las variables independientes excepto de una que se somete a variación, repitiéndose esta operación con cada una de las variables cuya influencia se quiere estudiar.

El diseño factorial de experimentos, en cambio, permite evaluar el efecto que cada factor ejerce sobre la variable respuesta mediante experimentos a diferentes niveles de los factores, de forma que sean ensayadas todas las posibles combinaciones entre estos niveles. Las principales ventajas que presenta este método frente al anterior son las siguientes:

- Permite evaluar el efecto que cada factor ejerce sobre la variable dependiente o respuesta, así como los efectos de la interacción entre factores, con el mínimo número de experimentos.

- Se utilizan los resultados de todos los ensayos en la estimación de cada efecto, obteniéndose así la influencia media de las variables en el intervalo experimental.

- Permite cuantificar el error experimental por métodos estadísticos. La comparación de este error experimental con las distintas influencias permite discriminar entre influencias significativas y no significativas.

Los diseños factoriales se clasifican en función del número de factores en:

- Unifactoriales: en los que varía un solo factor.
- Polifactoriales: en los que se varía más de un factor.

Son los más frecuentes, y a su vez pueden clasificarse en:

- a) Diseños factoriales puros
- b) Diseños factoriales fraccionados
- c) Diseños compuestos



En este trabajo se ha aplicado un diseño factorial puro y un diseño compuesto, por lo que se describen a continuación se describen con más detalle este tipo de diseños.

#### 9.4.1.- Diseños factoriales puros

Los diseños factoriales puros se utilizan para cuantificar la influencia de cada variable y determinar las posibles interacciones entre ellas. La realización de un diseño factorial en el que se ensayen  $k$  factores a  $n$  niveles implica la realización de un número de experimentos  $N$  que viene dado por:

$$N = n^k$$

siendo el caso más frecuente el de aquellos diseños factoriales en los que se investiga el efecto de cada factor a dos niveles ( $n=2$ ). En este caso el efecto de un factor (variación media de la respuesta al cambiar el factor de su nivel inferior al superior) se calcula como diferencia entre las medias de las respuestas de todos los ensayos efectuados en el nivel superior del factor y de los efectuados en el nivel inferior.

La interacción entre dos factores aparece cuando el efecto que presenta cada uno depende del nivel en el que se halle el otro. La significación de las distintas interacciones debe establecerse estadísticamente ya que la diferencia de las respuestas pudiera deberse al error experimental y no a una interacción lineal.

Aunque un factor no ejerza influencia real sobre la respuesta, es probable que al finalizar el análisis de los resultados del diseño se obtenga para él un efecto no nulo, causado por las variaciones debidas al error experimental. Por ello, es necesario efectuar pruebas de significación sobre los efectos obtenidos, que consisten en fijar por métodos

estadísticos un límite mínimo que debe sobrepasar un efecto para ser considerado como real con un determinado grado de confianza (90, 95 o 99%, generalmente).

En los diseños que investigan  $k$  factores a dos niveles (diseños  $2^k$  factoriales), se identifican los niveles superior e inferior ( $x_s$  y  $x_i$ ) de una variable  $x$  mediante los indicadores de nivel  $+1$  y  $-1$ , que obedecen a la siguiente expresión:

$$X = \frac{x - \bar{x}}{\Delta x}$$

Esto es, el indicador de nivel es la diferencia entre el valor de la variable y su valor medio dividida entre el denominado factor de escala, que viene dado por:

$$\Delta x = \frac{x_s - x_i}{2}$$

El primer paso en el planteamiento de la experimentación mediante diseños factoriales es la elección de la variable que se tomará como respuesta y de los niveles a que se estudiarán los factores que pueden influir sobre ella. A partir de estos se determinan las condiciones en que se realizarán los ensayos, los cuales se efectúan siguiendo un orden aleatorio.

Para un diseño con 3 factores  $x$ ,  $z$  y  $w$ , la presentación tabulada de los resultados se hace siguiendo la ordenación típica que se indica en la tabla 9.9.

#### *i) Cálculo de influencias e interacciones*

La determinación de los efectos de los factores e interacciones entre los mismos a partir de los valores obtenidos

Tabla 9.9.

Matriz de experimentos para un diseño factorial  $2^3$ 

| x | z | w |
|---|---|---|
| - | - | - |
| + | - | - |
| - | + | - |
| + | + | - |
| - | - | + |
| + | - | + |
| - | + | + |
| + | + | + |

para la respuesta de los diferentes ensayos del diseño, puede realizarse mediante diferentes procedimientos como el algoritmo de Yates, la Tabla de Coeficientes de los Contrastes, el algoritmo de Marquardt; o por aplicación de expresiones como la siguiente para el cálculo de influencias:

$$I_x = \frac{\Sigma y_+ - \Sigma y_-}{N/2}$$

## ii) Pruebas de significación

Al analizar los resultados es necesario encontrar una manera de discernir entre las influencias reales de las variables y las debidas al error experimental, por lo que es necesario realizar un estudio estadístico de los mismos. Los criterios estadísticos que se utilizan habitualmente para la determinación de la significación de las influencias son la curva de distribución F y el test t de Student.

Para la aplicación de este último método, es necesario conocer la desviación estandar debida al error experimental ( $s$ ), para lo que se replica  $r$  veces el punto central del diseño, calculando la desviación estandar a partir de las respuestas  $y_{ipc}$  obtenidas:

$$s = \frac{\sqrt{\sum (y_{ipc} - \bar{y}_{pc})^2}}{r - 1}$$

siendo conveniente hacer un número mínimo de réplicas de  $r = N/4$  para una correcta estimación de  $s$ .

Una vez determinada la desviación estandar se establece el nivel de confianza que se desea dar a la significación, que suele elegirse en función de la trascendencia de las conclusiones que se obtengan y generalmente es superior al 90%. El valor del parámetro  $t$  se encuentra tabulado en función del nivel de confianza y del número de grados de libertad consumidos en la determinación de la desviación estandar del error,  $r-1$  en este caso. El producto  $t s/\sqrt{r}$  define el error que, para el nivel de confianza elegido, afecta a las influencias calculadas anteriormente.

El modelo matemático que representa la función respuesta en función de las variables independientes y las correspondientes interacciones es un polinomio que se ajusta por un método de regresión no lineal como es el algoritmo de Marquardt, y cuya ecuación es:

$$y = a_0 + a_x x + a_z z + \dots + a_{xz} xz + \dots$$

siendo el valor de los coeficientes la mitad del valor de la influencia de la variable correspondiente.

Tabla 9.10.  
Valores de la *t* de Student

| d.f.,<br>v | Level of significance, $\alpha$ |      |       |       |       |        |        |
|------------|---------------------------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
|            | 0.20                            | 0.10 | 0.05  | 0.02  | 0.01  | 0.005  | 0.001  |
| 1          | 3.08                            | 6.31 | 12.71 | 31.82 | 63.66 | 127.32 | 636.62 |
| 2          | 1.89                            | 2.92 | 4.30  | 6.97  | 9.93  | 14.09  | 31.60  |
| 3          | 1.64                            | 2.35 | 3.18  | 4.54  | 5.84  | 7.45   | 12.94  |
| 4          | 1.53                            | 2.13 | 2.78  | 3.75  | 4.60  | 5.60   | 8.61   |
| 5          | 1.48                            | 2.02 | 2.57  | 3.37  | 4.03  | 4.77   | 6.86   |
| 6          | 1.44                            | 1.94 | 2.45  | 3.14  | 3.71  | 4.32   | 5.96   |
| 7          | 1.42                            | 1.90 | 2.37  | 3.00  | 3.50  | 4.03   | 5.41   |
| 8          | 1.40                            | 1.86 | 2.31  | 2.90  | 3.36  | 3.83   | 5.04   |
| 9          | 1.38                            | 1.83 | 2.26  | 2.82  | 3.25  | 3.69   | 4.78   |
| 10         | 1.37                            | 1.81 | 2.23  | 2.76  | 3.17  | 3.58   | 4.59   |
| 11         | 1.36                            | 1.80 | 2.20  | 2.72  | 3.11  | 3.50   | 4.44   |
| 12         | 1.36                            | 1.78 | 2.18  | 2.68  | 3.06  | 3.43   | 4.32   |
| 13         | 1.35                            | 1.77 | 2.16  | 2.65  | 3.01  | 3.37   | 4.22   |
| 14         | 1.34                            | 1.76 | 2.15  | 2.62  | 2.98  | 3.33   | 4.14   |
| 15         | 1.34                            | 1.75 | 2.13  | 2.60  | 2.95  | 3.29   | 4.07   |
| 16         | 1.34                            | 1.75 | 2.12  | 2.58  | 2.92  | 3.25   | 4.02   |
| 17         | 1.33                            | 1.74 | 2.11  | 2.57  | 2.90  | 3.22   | 3.97   |
| 18         | 1.33                            | 1.73 | 2.10  | 2.55  | 2.88  | 3.20   | 3.92   |
| 19         | 1.33                            | 1.73 | 2.09  | 2.54  | 2.86  | 3.17   | 3.88   |
| 20         | 1.33                            | 1.73 | 2.09  | 2.53  | 2.85  | 3.15   | 3.85   |
| 21         | 1.32                            | 1.72 | 2.08  | 2.52  | 2.83  | 3.14   | 3.82   |
| 22         | 1.32                            | 1.72 | 2.07  | 2.51  | 2.82  | 3.12   | 3.79   |
| 23         | 1.32                            | 1.71 | 2.07  | 2.50  | 2.81  | 3.10   | 3.77   |
| 24         | 1.32                            | 1.71 | 2.06  | 2.49  | 2.80  | 3.09   | 3.75   |
| 25         | 1.32                            | 1.71 | 2.06  | 2.48  | 2.79  | 3.08   | 3.73   |
| 26         | 1.32                            | 1.71 | 2.06  | 2.48  | 2.78  | 3.07   | 3.71   |
| 27         | 1.31                            | 1.70 | 2.05  | 2.47  | 2.77  | 3.06   | 3.69   |
| 28         | 1.31                            | 1.70 | 2.05  | 2.47  | 2.76  | 3.05   | 3.67   |
| 29         | 1.31                            | 1.70 | 2.04  | 2.46  | 2.76  | 3.04   | 3.66   |
| 30         | 1.31                            | 1.70 | 2.04  | 2.46  | 2.75  | 3.03   | 3.65   |
| 40         | 1.30                            | 1.68 | 2.02  | 2.42  | 2.70  | 2.97   | 3.55   |
| 60         | 1.30                            | 1.67 | 2.00  | 2.39  | 2.66  | 2.91   | 3.46   |
| 120        | 1.29                            | 1.66 | 1.98  | 2.36  | 2.62  | 2.86   | 3.37   |
| $\infty$   | 1.28                            | 1.64 | 1.96  | 2.33  | 2.58  | 2.81   | 3.29   |

iii) *Efecto de curvatura*

Su existencia indica que los efectos lineales no describen adecuadamente el sistema, siendo necesaria la consideración como mínimo de términos cuadráticos. Para su determinación se requiere la realización de experimentación adicional aumentando el número de niveles con que se ensaya cada factor por encima de 2 o realizando un diseño factorial compuesto.

La curvatura se define como:

$$C = \bar{y} - \bar{y}_c$$

siendo  $\bar{y}$  el valor medio de los experimentos e  $\bar{y}_c$  el valor medio de los puntos centrales.

El producto  $t \cdot s (1/N + 1/r)^{1/2}$  define el error que para el nivel de confianza elegido afecta a la curvatura obtenida.

#### **9.4.2.- Diseños factoriales compuestos**

Si el efecto de curvatura es significativo, no son suficientes  $2^k$  experimentos para determinar una función que reproduzca satisfactoriamente el campo experimental del diseño. Esto implicaría una experimentación adicional para determinar los términos cuadráticos, existiendo dos alternativas:

- i) Ampliar el diseño a uno de  $3^k$  experimentos.
- ii) Completar los  $2^k$  experimentos mediante un diseño compuesto.

Realizar un diseño  $3^k$  requiere generalmente una experimentación adicional muy superior a la de un diseño factorial compuesto, y se obtiene una información semejante, por lo que esta última opción es la más empleada.

En el diseño factorial compuesto de Box-Wilson se completa el diseño factorial puro con un diseño en estrella en el que se realizan otros  $2k$  ensayos dispuestos simétricamente sobre los ejes de las  $k$  variables. El valor de  $\alpha$ , que dimensiona el diseño compuesto, viene determinado por las características elegidas para el mismo (ortogonal, rotatable o ambos a la vez). Box y Hunter apuntaron que los diseños factoriales rotatables son los más apropiados para realizar diseños factoriales compuestos, ya

que precisan de un número de experimentos inferior a los ortogonales, cubren un intervalo de variables más amplio (los valores de  $\alpha$  son mayores), y la cantidad de información que se puede obtener de los mismos es igual para puntos equidistantes, por la definición de rotabilidad.

Generalmente, estos diseños se utilizan en las etapas finales de la investigación, cuando se requiere encontrar el óptimo de una o más variables. La ecuación matemática que representa la función respuesta tiene forma polinómica:

$$y = b_0 + b_x x + b_z z + \dots + b_{xz} xz + \dots + b_{xx} x^2 + \dots$$

Los coeficientes de este tipo de ecuaciones pueden ser determinados por métodos de regresión no lineal como el algoritmo de Marquardt.

## BIBLIOGRAFÍA

---



**BIBLIOGRAFIA**

- AKHNAZAROVA, S. y KAFAROV, V.  
"Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering"  
Mir. Publishers, Moscú (1982).
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G. y HUNTER, J.S.  
"Estadística para investigadores. Introducción al Diseño de Experimentos, Análisis de Datos y Construcción de Modelos"  
Ed. Reverte. Barcelona (1978).
- BARRAULT, J.; FORQUY, C. y PERRICHON, V.  
"Effects of Manganese Oxide and Sulphate on Olefin Selectivity on Iron Supported Catalysts in the Fischer-Tropsch Reaction"  
*Appl. Catal.*, 5, 119 (1983).

- BARRAULT, J. y RENARD, V.  
"Selective Hydrocondensation of Carbon Monoxide into Light Olefins with Iron-Manganese Catalysts"  
*Appl. Catal.*, **14**, 133 (1985).
  
- BARTHOLOMEW, C.H.  
"Recent Technological Developments in Fischer-Tropsch Catalysis"  
*Catal. Lett.*, **7**, 303 (1990).
  
- BLANCHARD, M. y VANHOVE, D.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **19**, 908 (1980).
  
- BÜSSEMEIER, B.; FROHNING, C.D. y CORNILS, B.  
"Lower Olefins via Fischer-Tropsch"  
*Hydrocarbon Processing*, November, 105 (1976)
  
- BUTT, J.B.  
"Carbide Phases on Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. Part I. Characterization Studies"  
*Catal. Lett.*, **7**, 61 (1990).
  
- BUTT, J.B.  
"Carbide Phases on Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. Part II. Some Reaction Studies"  
*Catal. Lett.*, **7**, 83 (1990).
  
- CALLEJA, G.; LUCAS, A.; VAN GRIEKEN, R; PEÑA, J.L.; GUERRERO-RUIZ, A. y FIERRO J.L.G.  
*Catal. Lett.* (pendiente de su publicación).
  
- CHANG, C.D.; LANG, W.H. y SILVESTRI, A.J.  
"Synthesis Gas Conversion to Aromatic Hydrocarbons"  
*J. Catal.*, **56**, 268 (1979).

- DRY, M.E.  
"The Sasol Route to Fuels"  
*Chemtech*, December, 744 (1982).
  
- HENRICI-OLIVE, G. y OLIVE, S.  
"The Fischer-Tropsch Synthesis: Molecular Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism"  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (3), 136 (1976).
  
- HU, Y.C.  
"Unconventional Olefin Processes. Part 1: Crude/Residual Oil Cracking"  
*Hydroc. Process.*, November, 109 (1982).
  
- HU, Y.C.  
"Unconventional Olefin Processes. Part 2: Ethanol Dehydration"  
*Hydroc. Process.*, April, 113 (1983).
  
- HU, Y.C.  
"Unconventional Olefin Processes. Part 3: Syngas Based Processes"  
*Hydroc. Process.*, May, 88 (1983).
  
- HUTCHINGS, G.J. y BOEYENS, J.C.A.  
"Effect of Iron Manganese Oxide Solide Solutions on Selectivity for Lower Hydrocarbons from Carbon Monoxide Hydrogenation"  
*J. Catal.*, 100, 507 (1986).
  
- JENSEN, K.B. y MASSOTH, F.E.  
"Studies on Iron-Manganese Oxide Carbon Monoxide Catalysts. I. Structure of Reduced Catalyst"  
*J. Catal.*, 92, 98 (1985).

- JENSEN, K.B. y MASSOTH, F.E.  
"Studies on Iron-Manganese Oxide Carbon Monoxide Catalysts.  
II. Carburization and Catalytic Activity"  
*J. Catal.*, **92**, 109 (1985).
  
- KOLBEL, H. y RALEK, M.  
*Sci. Eng.*, **21** (2). 225 (1980).
  
- LAPIDUS, A.L.; SVELYEV, M.M. y TSAPKINA, M.V.  
"Fe-Mn Catalysts for Synthesis of Hydrocarbons from CO and  
H<sub>2</sub>"  
*Neftekhimiya*, **31** (4), 511 (1991).
  
- LEITH, J.R.  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.93 (1983)
  
- LOCHNER, U.; PAPP, H. y BAERNS, M.  
"Iron/Manganese Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch  
Synthesis. Part III: Phase Changes in Iron/Manganese Oxide  
Fischer-Tropsch Catalysts during Start-Up and Synthesis  
Process"  
*Appl. Catal.*, **23** (2), 339 (1986).
  
- MAITI, G.C.; MALESSA, R. y BAERNS, M.  
"Iron/Manganese Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch  
Synthesis. Part I: Structural and Textural Changes by  
Calcination, Reduction and Synthesis"  
*Appl. Catal.*, **5**, 151 (1983).
  
- MAITI, G.C.; MALESSA, R. y BAERNS, M.  
"Iron/Manganese Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch  
Synthesis. Part II: Crystal Phase Composition, Activity and  
Selectivity"  
*Appl. Catal.*, **16** (2), 215 (1985).

- MALESSA, R. y BAERNS, M.  
"Iron/Manganese Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. 4. Activity and Selectivity"  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, **27** (2), 279 (1988).
  
- MILLS, G.A.  
"Catalysts for Fuels from Syngas"  
*New Directions for Research*, IEAC/09, IEA Coal Research, (1988)
  
- NIEMANTSVERDRIET, J.W.; VAN DER KRAAN, A.M.; VAN DIJK, W.L. y VAN DER BAAN, H.S.  
"Behavior of Metallic Iron Catalysts during Fischer-Tropsch Synthesis Studied with Mössbauer Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Carbon Content Determination and Reaction Kinetic Measurements"  
*J. Phys. Chem.*, **84** (25), 3363 (1980).
  
- PEUKERT, M. y LINDEN, G.  
*8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, p.II-135, Berlin (1984).
  
- SNEL, R.  
"Olefins from Syngas"  
*Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29** (4), 361 (1987).
  
- SOONG, Y; RAO, V.U.S.; GORMLEY, R.J. y ZHONG, B.  
"Temperature-Programmed Desorption Study on Manganese-Iron Catalysts"  
*Appl. Catal.*, **14** (1-3), 277 (1985).
  
- UNMUTH, E.E.; SCHWARTZ, L.H. y BUTT, J.B.  
"Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts"  
*J. Catal.*, **61** (1), (1980).

- VANNICE, M.A.; MOON, S.H. y TAVU, C.C.  
*Prepr., Pet. Chem. Div., Am. Chem. Soc., 23, 303 (1980).*
  
- VAUGHAN, D.E.W.  
"The Synthesis and Manufacture of Zeolites"  
*Chem. Eng. Prog., February, 25 (1988).*
  
- VENTER, J.; KAMINSKY, M.; GEOFFROY, G.L. y VANNICE, M.A.  
"Carbon-Supported Fe-Mn and K-Fe-Mn Clusters for de  
Synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefins from CO and H<sub>2</sub>. Chemisorption and  
Catalytic Behavior"  
*J. Catal., 103, 450 (1987).*
  
- VENTER, J.; KAMINSKY, m.; GEOFFROY, G.L. y VANNICE, M.A.  
"Carbon-Supported Fe-Mn and K-Fe-Mn Clusters for the  
Synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefins from CO and H<sub>2</sub>. II. Activity and  
Selectivity Maintenance and Regenerability"  
*J. Catal., 105, 155 (1987).*
  
- VERGARA, W.  
"World Petrochemicals in the Coming Decade"  
*Chem. Eng. Prog. May, 24 (1989).*
  
- YANG, C.H. y OBLAD, A.G.  
"Catalytic Synthesis of Light Olefinic Hydrocarbons from CO  
and H<sub>2</sub> over some Iron Catalysts" from "Symposium on Advances  
in Fischer-Tropsch Chemistry"  
*Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., 23, 513 (1978).*
  
- ZOWTIK, G.D.; WETHERBEE, G.D. y BARTHOLOMEW, C.H.  
*Ibid., 82, 230 (1983).*